

Note del corso di Meccanica Quantistica

Prof. Sandro Stringari, Università degli Studi di Trento.

Versione Dicembre 2017

Indice

1	Le premesse alla teoria	7
1.1	Breve introduzione	7
1.2	Onde elettromagnetiche e fotoni	7
1.2.1	Alcune costanti fondamentali	8
1.3	Dualismo onda-particella	8
1.3.1	L'esperimento di Young	8
1.3.2	Dov'era... prima della misura ?	11
1.3.3	L'interferometro di Mach-Zehnder	11
1.4	Principio di decomposizione spettrale: il polarizzatore	13
1.5	Onde di materia	14
1.5.1	Le relazioni di De Broglie	14
1.5.2	Stime della lunghezza d'onda di de Broglie	15
1.5.3	Funzione d'onda ed equazione di Schrödinger	16
1.5.4	Normalizzazione della funzione d'onda	17
1.6	Pacchetti d'onda	18
1.6.1	La particella libera	18
1.6.2	Il principio di indeterminazione di Heisenberg	21
1.6.3	Principio di indeterminazione e stabilità degli atomi	22
1.6.4	Principio di indeterminazione e complementarità	22
1.6.5	Evoluzione temporale di un pacchetto d'onda	23
1.7	Equazione di Schrödinger indipendente dal tempo	26
1.7.1	Stati stazionari	26
1.7.2	Continuità della funzione d'onda	27
1.7.3	Teorema sul minimo dell'energia	28
1.7.4	Stati legati e stati collisionali	29
1.7.5	Analogia con l'ottica	32
1.8	Oscillatore armonico unidimensionale	32
2	Spazi di Hilbert e formalismo di Dirac	37
2.1	Spazio delle funzioni d'onda	37
2.1.1	Lo spazio \mathcal{L}_2	37
2.1.2	Proprietà di \mathcal{L}_2	37
2.1.3	Operatori lineari	38
2.1.4	Basi ortonormali discrete	39
2.1.5	Relazione di chiusura o di completezza	39
2.1.6	La funzione Delta di Dirac	40
2.1.7	Basi continue	42
2.2	Formalismo di Dirac	43
2.3	Operatori lineari nel formalismo di Dirac	44

2.3.1	L'operatore proiezione	44
2.3.2	Relazione di completezza	45
2.3.3	Operatori aggiunti e autoaggiunti	46
2.3.4	Autostati e autovalori	47
2.3.5	Autovalori di operatori autoaggiunti	48
2.3.6	Definizione di osservabile	48
2.3.7	Insieme completo di osservabili che commutano	49
3	Postulati e conseguenze	51
3.1	I postulati della meccanica quantistica	51
3.1.1	Determinazione dell'hamiltoniana	52
3.2	Valore medio di osservabili	53
3.2.1	Valore medio	53
3.2.2	Scarto quadratico medio	54
3.2.3	Il principio di indeterminazione	54
3.2.4	Evoluzione temporale dei valori medi	56
3.2.5	Il teorema di Eherenfest	57
3.2.6	Frequenze di Bohr	58
3.2.7	Equazione di continuità	58
3.3	Formalismo di Heisenberg	59
3.4	Misura su una parte di un sistema	61
3.4.1	Prodotto tensoriale di due spazi vettoriali	61
3.4.2	Prodotto scalare nel spazio prodotto tensoriale	61
3.4.3	Prodotti di operatori	62
3.4.4	Misura su una parte del sistema	62
3.4.5	Matrice densità	63
4	Il momento angolare	67
4.1	Regole di commutazione	67
4.1.1	Autovalori del momento angolare	68
4.1.2	Principio di indeterminazione e momento angolare.	70
4.2	Momento angolare orbitale	71
4.2.1	Proprietà delle armoniche sferiche	72
4.2.2	Equazione di Schrödinger in potenziale centrale	74
4.2.3	Atomo di idrogeno	76
4.2.4	Oscillatore armonico in tre dimensioni	78
4.2.5	Oscillatore armonico in due dimensioni	80
4.3	Operatori scalari e vettoriali	83
5	Lo spin	85
5.1	L'effetto Zeeman	85
5.1.1	L'esperimento di Stern-Gerlach	86
5.2	Spin	87
5.2.1	Lo spazio degli stati di spin	87
5.2.2	Stati di spin $s = 1/2$ e matrici di Pauli	88
5.3	Composizione di momenti angolari	90
5.3.1	Composizione di due spin $1/2$	90
5.3.2	Somma di momenti angolari generici	92
5.3.3	Statistica fermionica e bosonica: principio di esclusione di Pauli	94
5.4	Operatori di Traslazione spaziale, Rotazione e di Trasformazione Galileiana	95

5.4.1	Operatori di traslazione spaziale	96
5.4.2	Operatori di rotazione	97
5.4.3	Trasformazioni galileiane	99
5.4.4	Disuguaglianza di Bell	100
6	Teoria delle perturbazioni	105
6.0.1	Formulazione generale	105
6.0.2	Perturbazioni indipendenti dal tempo	105
6.0.3	Caso non degenere	106
6.0.4	Caso degenere	108
6.1	Un esempio di perturbazione indipendente dal tempo	109
6.2	Perturbazioni dipendenti dal tempo	110
6.2.1	Formulazione generale	110
6.2.2	Esempi di perturbazioni	111
6.2.3	Polarizzabilità dinamica	113

Capitolo 1

Le premesse alla teoria

1.1 Breve introduzione

La meccanica quantistica svolge un ruolo cruciale nella comprensione dei fenomeni fisici (dalla struttura dei nuclei atomici a quella degli atomi, dai legami chimici al comportamento degli elettroni nei metalli etc...). E' alla base delle applicazioni moderne che caratterizzano le tecnologie più avanzate quali, ad es. il laser.

La nascita della meccanica quantistica, avvenuta all'inizio del secolo XX, ha contribuito all'unificazione di concetti di fondamentale importanza riguardanti il comportamento della materia e della radiazione. Alla fine del XIX secolo si conoscevano infatti due entità concettualmente indipendenti:

La MATERIA, descritta dalle leggi di Newton

La RADIAZIONE, descritta dalle equazioni di Maxwell

L'inizio del secolo XX è caratterizzato da cambiamenti profondi che portano all'introduzione della **meccanica relativistica** e della **meccanica quantistica**. Le due rivoluzioni avvennero in maniera sostanzialmente indipendente e misero in crisi le leggi della fisica classica nella descrizione dei fenomeni caratterizzati da i) grandi velocità e da ii) scale atomiche e subatomiche.

La meccanica quantistica ha permesso la comprensione del comportamento della materia su scala microscopica. Le sue conseguenze su scala macroscopica sono altresì di cruciale importanza e sono ancora oggetto di un'intensa attività di ricerca sia teorica che sperimentale.

1.2 Onde elettromagnetiche e fotoni

La natura della luce è stata oggetto di varie ipotesi fin dai tempi dell'antica Grecia. In tempi più recenti (XVII secolo) si assiste allo sviluppo di due tesi antitetiche. Da un lato Isaac Newton sviluppa la teoria corpuscolare, affermando che la luce è costituita dal movimento di piccoli corpuscoli materiali; la diversa rifrangibilità osservata e le diverse sensazioni di colore vengono spiegate con la diversità dei corpuscoli costituenti la luce. Christian Huygens e' invece il sostenitore della teoria ondulatoria secondo la quale la luce si propaga in un mezzo elastico chiamato etere.

Bisogna aspettare l'inizio dell'ottocento per avere una prima verifica sperimentale sulla natura della luce. Con l'esperimento di Thomas Young sulla doppia fenditura (1803) la luce presenta un'indubbia natura ondulatoria in base alla quale è possibile spiegare i fenomeni osservati di interferenza. La natura ondulatoria della luce trova una formulazione matematica completa nelle equazioni di Maxwell che permettono di descrivere la propagazione delle onde elettromagnetiche nel vuoto, senza la necessità di introdurre il concetto di etere.

Alla fine dell'ottocento lo studio della *radiazione di corpo nero*, portò Planck ad ipotizzare la quantizzazione dell'energia: per un'onda elettromagnetica di frequenza ν , le uniche energie possibili sono multipli interi di $h\nu$, dove h risulta essere una nuova costante fondamentale: la costante di Planck. Generalizzando questa ipotesi per spiegare l'effetto fotoelettrico, Einstein propose un ritorno all'interpretazione corpuscolare della radiazione luminosa, introducendo il concetto di *fotone*, ovvero un pacchetto di luce con energia $h\nu$. In base a questa nuova interpretazione della radiazione l'interazione di un'onda elettromagnetica con la materia avviene attraverso processi elementari, in cui la radiazione appare come composta da fotoni, particelle indivisibili, dove i parametri caratteristici di un'onda (numero d'onda, frequenza angolare) e quelli di una particella (energia, quantità di moto) risultano legati dalle **relazioni di Einstein-Planck**:

$$E = h\nu = \hbar\omega \quad \vec{p} = \hbar\vec{k}$$

dove \vec{k} è il vettore d'onda, legato alla lunghezza d'onda λ dalla relazione $k = 2\pi/\lambda$ e abbiamo introdotto la costante $\hbar = h/2\pi$, pure chiamata in letteratura costante di Planck. 20 anni dopo la loro teorizzazione, l'esistenza dei fotoni venne definitivamente confermata attraverso l'effetto Compton nel quale i fotoni interagiscono con gli elettroni scambiando energia e quantità di moto.

1.2.1 Alcune costanti fondamentali

Riportiamo qui il valore della costante di Planck e di altri costanti fondamentali che saranno utilizzate nel corso ($erg = g \frac{cm^2}{sec^2}$):

$$h = 6.6 \times 10^{-27} erg \times sec$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.054 \times 10^{-27} erg \times sec$$

$$m_e = 9.1 \times 10^{-28} g \text{ massa dell'elettrone}$$

$$c = 3 \times 10^{10} \frac{cm}{sec} \text{ velocità della luce}$$

$$eV = 1.61 \times 10^{-5} erg$$

$$k_B = 1.4 \times 10^{-16} \frac{erg}{^\circ K} \text{ costante di Boltzmann}$$

$$e^2 = 2.3 \times 10^{-19} erg \times cm$$

$$\frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137} \text{ costante di struttura fine}$$

1.3 Dualismo onda-particella

1.3.1 L'esperimento di Young

I risultati sperimentali di inizio '900 suggeriscono un ritorno alla teoria corpuscolare della luce: siamo dunque costretti a cestinare la teoria ondulatoria? Certamente no. Infatti il comportamento della luce non può essere inquadrato completamente all'interno dell'interpretazione particellare, e dunque la conclusione a cui vogliamo giungere in questo capitolo è la seguente:

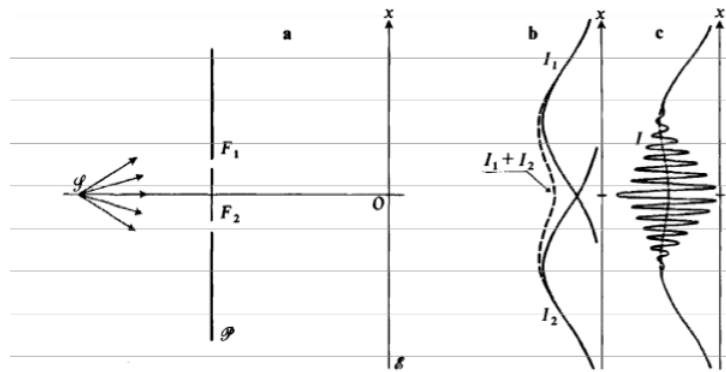


Figura 1.1: Schematizzazione dell'esperimento di Young

per avere una visione completa del comportamento della radiazione è necessario conservare entrambi i punti di vista. Per quanto questo possa sembrare paradossale, mostreremo come tale interpretazione si leghi ai concetti fondanti della teoria quantistica.

Consideriamo l'apparato sperimentale della doppia fenditura schematizzato in figura (Fig. 1.1), detto **apparato di Young**. La luce monocromatica emessa dalla sorgente S impatta con uno schermo opaco \mathcal{P} forato attraverso due piccole fenditure F_1, F_2 , che andranno poi ad illuminare lo schermo di osservazione \mathcal{E} (composto ad esempio di pellicola fotografica). Se chiudiamo la fenditura F_2 otteniamo su \mathcal{E} una distribuzione di intensità $I_1(x)$, così come otterremo $I_2(x)$ otturando F_1 (vedi fig. 1.1b). Permettendo alla luce di passare attraverso entrambe le fenditure otterremo una distribuzione di intensità

$$I(x) \neq I_1(x) + I_2(x)$$

caratterizzata da una struttura tipica di un fenomeno di interferenza (vedi fig. 1.1c), incompatibile con l'interpretazione particellare della luce. Una spiegazione possibile per questo comportamento consiste nell'ipotizzare che esso sia causato da interazioni tra i fotoni. Ciò porterebbe però alla seguente predizione: *se l'intensità di S diminuisse tanto da fare in modo che i fotoni colpiscono lo schermo uno alla volta, le interazioni dovrebbero svanire*, così come pure la struttura d'interferenza. Questo è in netto contrasto con la visione ondulatoria, che prevede, in questo caso, la diminuzione dell'intensità delle frange, non la loro scomparsa. Nessuna delle due predizioni è in grado di fornire una spiegazione completa, infatti:

- i. se catturiamo un numero sufficientemente grande di fotoni, il pattern d'interferenza si formerà comunque anche se i fotoni arrivano uno alla volta. Dunque, *la teoria puramente corpuscolare non è in grado di spiegare l'osservazione sperimentale*; in questo caso la teoria ondulatoria fornisce la spiegazione naturale: l'intensità del segnale è proporzionale a $|\mathbf{E}|^2$, ma $\mathbf{E} = \mathbf{E}_1 + \mathbf{E}_2$ dove \mathbf{E}_1 e \mathbf{E}_2 sono i campi elettrici generati dalle due fenditure, secondo la teoria di Huygens. Quindi l'intensità del segnale è proporzionale a $|\mathbf{E}|^2 = |\mathbf{E}_1|^2 + |\mathbf{E}_2|^2 + 2\mathbf{E}_1 \cdot \mathbf{E}_2$ con il conseguente termine di interferenza prodotto dal terzo termine.
- ii. possiamo far incidere su \mathcal{E} un numero così piccolo di fotoni da mettere in evidenza soltanto impatti localizzati, e non deboli frange d'interferenza, cioè possiamo osservare l'impatto dei singoli fotoni che appaiono come macchioline puntiformi sullo schermo. In questo caso è *la teoria puramente ondulatoria che non è in grado di spiegare i fenomeni osservati*.

I singoli impatti dei fotoni appaiono distribuiti in maniera casuale, e solo dopo un numero sufficiente di questi impatti si comincia a distinguere il comportamento continuo della distribuzione (vedi Figura 1.2). Il risultato dell'esperimento conduce, apparentemente, ad un

paradosso. Infatti, all'interno dell'ambito della teoria corpuscolare, una volta esclusa la possibilità che i fotoni possano interagire tra di loro, non è chiaro il motivo per cui l'apertura o la chiusura di una delle due fenditure risulti così cruciale nel risultato dell'esperimento.

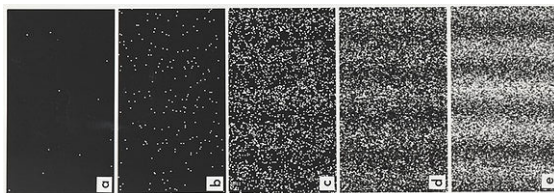


Figura 1.2: Interferenza di particelle singole

Prima di procedere alla discussione del problema, è necessario rammentare che non ci siamo mai posti il problema di comprendere da quale fenditura sia passato un fotone prima di raggiungere lo schermo. Chiaramente lo scopo dell'esperimento di Young non era questo, ma possiamo provare a rimaneggiare l'apparato in maniera tale da provare ad ottenere questa informazione: potremmo, ad esempio, piazzare un rivelatore di fotoni in prossimità della fenditura F1. In questa maniera, quando un fotone passa per la fenditura F1, il rispettivo fotomoltiplicatore riceverà un segnale, mentre i fotoni che attraversano la fenditura F2 passano indisturbati. In questa maniera noi possiamo sapere se il singolo fotone è arrivato in F1 oppure se è transitato per F2. Questo procedimento, però, necessita che i rivelatori di fotoni assorbano la radiazione, e dunque sullo schermo E non verrà a crearsi alcuna figura d'interferenza, ma si osserverà soltanto la figura di diffrazione causata dai fotoni che attraversano la fenditura F2.

Le conclusioni a cui siamo giunti ci costringono a reinterpretare in maniera critica la teoria classica (nonostante questa sembri profondamente radicate nella realtà come suggerito dalla nostra esperienza quotidiana), mettendo in discussione il fatto che le leggi previste da essa possano essere applicate al dominio microscopico di cui ci stiamo occupando. Una caratteristica fondamentale emersa esplicitamente nell'esperimento di Young, è la seguente: *quando si effettua una misura su un sistema microscopico lo si altera in maniera radicale*. All'interno della meccanica classica abbiamo sempre supposto, invece, che le perturbazioni indotte da uno strumento, seppur sempre esistenti, possano essere ridotte in maniera arbitraria. Riconsideriamo allora il paradosso sopra menzionato: abbiamo visto che *è impossibile osservare il pattern d'interferenza e contemporaneamente conoscere attraverso quale fenditura è passato un fotone*. Per risolvere il paradosso è dunque inevitabile abbandonare l'idea che un fotone debba per forza di cose attraversare una particolare fenditura. Questo ci costringe, esplicitamente, a rinunciare all'idea di traiettoria di una particella e al fatto che le condizioni iniziali ne determinino in maniera univoca il moto. Tutto ciò che possiamo affermare a riguardo dei fotoni è quanto segue: quando un fotone viene emesso, la sua probabilità di colpire lo schermo in x è proporzionale all'intensità $I(x)$, che secondo l'elettrodinamica corrisponde a $|E(x)|^2$.

A partire dalle premesse da noi discusse è stato dunque formulato il **principio di dualità onda-corpuscolo**, che può essere schematizzato come segue:

- i. la luce si comporta simultaneamente come onda e come flusso di particelle;
- ii. le predizioni riguardanti il comportamento di un fotone hanno carattere probabilistico;
- iii. E va inteso come ampiezza di probabilità; la probabilità del segnale è proporzionale a $|E|^2$;

- iv. nel caso delle onde elettromagnetiche i fenomeni di interferenza sono spiegati dalla natura lineare delle equazioni di Maxwell.

1.3.2 Dov'era... prima della misura ?

Discutendo l'esperimento di Young ci siamo resi conto che la meccanica quantistica, al contrario della meccanica classica, offre soltanto informazioni statistiche riguardanti i possibili risultati di una misura. L'introduzione di questa *indeterminazione* ha causato profonde discussioni all'interno dell'ambiente scientifico, sia di carattere fisico che di carattere filosofico. Questa indeterminazione è causata dalla nostra incapacità di misura o è una peculiarità della natura? Poniamo allora alla nostra attenzione la seguente questione. Prendiamo ad esempio l'esperimento della doppia fenditura e dopo aver inviato un fotone, supponiamo di misurarne la posizione sullo schermo nel punto C : dov'era il fotone nell'istante esattamente precedente alla misura? Ci sono tre possibili risposte a questa domanda, che caratterizzano diverse scuole di pensiero riguardanti l'interpretazione della meccanica quantistica:

- i. **Posizione realista:** *la particella era in C .* La risposta pare del tutto ragionevole, ed è quella data dalla scuola di pensiero di Einstein. Se questa risposta fosse quella corretta, la meccanica quantistica risulterebbe però essere una **teoria incompleta**, dato il fatto che la particella era effettivamente in C ma la teoria non è stata in grado di predirlo. Per i realisti, dunque, l'indeterminazione non è intrinseca nella natura, ma semplicemente riflette la nostra ignoranza. La spiegazione statistica non può essere sufficiente, e devono esistere delle **variabili nascoste** in grado di rendere completa la teoria.
- ii. **Posizione ortodossa:** *la particella non si trovava in una posizione definita dello spazio,* ed è stata la misura a forzarla in una posizione nota (anche se il motivo per cui la particella risulti effettivamente in C rimanga del tutto oscuro). L'osservazione disturba il sistema nel momento stesso in cui otteniamo il risultato della misura. Questo punto di vista, detto **interpretazione di Copenhagen**, era sostenuto da Bohr e dalla sua scuola, ed è stato il pensiero largamente più diffuso all'epoca. Accettando questa interpretazione, però, ci si deve rendere conto del fatto che il processo di misura rimane un fenomeno non descrivibile in termini deterministici.
- iii. **Posizione agnostica:** *la domanda non ha senso.* Infatti, è insensato chiedersi dove si trovasse la particella prima della misura, se l'unico modo per conoscerne la posizione è quello di effettuare una misura.

La posizione agnostica sembra la più attraente dal punto di vista concettuale. Tuttavia nel 1964 il fisico irlandese John Bell dimostrò che la natura locale (ipotesi realista) o non locale (ipotesi ortodossa) caratterizzante la posizione della particella prima della misura può essere dimostrata sperimentalmente verificando una disuguaglianza, la cosiddetta **disuguaglianza di Bell**, nella quale in entrambi i membri compaiono quantità misurabili e la cui verifica sperimentale può confermare o contraddire una delle due ipotesi. L'**esperimento di Alain Aspect**, effettuato in anni relativamente recenti (1984), dimostrò la validità della posizione ortodossa di Copenhagen, oggi sistematicamente adottata dalla comunità scientifica.

1.3.3 L'interferometro di Mach-Zehnder

Una versione più moderna e versatile dell'esperimento di Young della doppia fenditura è fornito dall'interferometro di Mach-Zehnder (1891-1892). Quest'interferometro consiste di quattro specchi fra loro paralleli, disposti ai vertici di un rettangolo e formanti con i lati di questo angoli di 45° . Due di questi specchi (s_2, s_3) sono interamente riflettenti, mentre gli altri

due (s_1, s_4) sono semi-trasparenti, cioè un fascio di luce incidente su di essi viene parzialmente riflesso e parzialmente trasmesso (*beam splitter*, che supponiamo trasmetta e rifletta il 50% dell'intensità). Dunque, per come è stato costruito l'interferometro, in ciascun rivelatore giunge sia parte del fascio proveniente dal ramo $s_2 - s_4$, sia parte del fascio proveniente dal ramo $s_3 - s_4$, e questi due fasci interferiscono fra di loro. Prendiamo l'asse x nella direzione

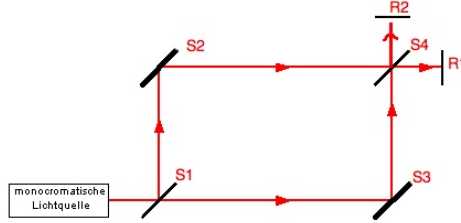


Figura 1.3: Esperimento sulla luce polarizzata

del fascio incidente, e supponiamo (per semplicità) che la luce incidente sia un'onda piana linearmente polarizzata lungo z , in modo da poter scrivere il campo elettrico come

$$E_z(x, t) \equiv E(x, t) = E_0 \cos(kx - \omega t)$$

dove E_z è l'unica componente del campo diversa da 0. Siccome l'intensità del segnale è quadratica nell'ampiezza E_0 del campo elettrico ($I = (1/2)\alpha E_0^2$), l'ampiezza d'onda trasmessa dal beam-splitter e quella dell'onda riflessa saranno entrambe ridotte di un fattore $\sqrt{2}$ rispetto all'ampiezza dell'onda incidente. Quindi, l'onda che arriva su R_1 lungo il percorso $s_1 \rightarrow s_2 \rightarrow s_4$, avendo incontrato entrambi gli specchi semi-trasparenti, è data da:

$$E_{1,2,4} = \frac{1}{2} E_0 \cos(\omega t + \varphi_1)$$

mentre per quella che arriva su R_1 lungo il percorso $s_1 \rightarrow s_3 \rightarrow s_4$

$$E_{1,3,4} = \frac{1}{2} E_0 \cos(\omega t + \varphi_2)$$

dove φ_1, φ_2 sono costanti di fase indotte dalla differenza di cammino ottico (la lunghezza ottica può essere modulata introducendo materiali a indice di rifrazione diversi dall'unità). L'intensità su R_1 sarà proporzionale alla media del quadrato della somma dei due campi incidenti, elevata al quadrato. Quindi:

$$I_{R_1} = \frac{\alpha}{4} E_0^2 (\cos(\omega t + \varphi_1) + \cos(\omega t + \varphi_2))^2 = \frac{1}{2} I (1 + \cos \varphi)$$

dove abbiamo introdotto la fase relativa $\varphi = \varphi_1 - \varphi_2$. Di conseguenza, siccome l'energia totale del segnale, proporzionale all'intensità I , deve conservarsi, dev'essere $I = I_{R_1} + I_{R_2}$ e quindi

$$I_{R_2} = I (1 - \cos \varphi)$$

L'interferometro esibisce proprietà molto simili all'esperimento della doppia fenditura, ma si presta a studi più sistematici di fenomeni apparentemente paradossali della meccanica quantistica. Ad esempio se l'intensità del fascio è ridotta a un singolo fotone e la fase $\varphi = 0$ allora il fotone arriverà soltanto nel rivelatore 1. L'osservazione che il fotone arriva solo in 1 e mai in 2 prova chiaramente che il fotone ha percorso contemporaneamente entrambi i rami

dell'interferometro. Un paradosso associato con questa configurazione consiste nel supporre la possibile esistenza di un ostacolo nel tratto $s_1 \rightarrow s_2 \rightarrow s_4$ che impedisce il passaggio del fotone. In questo caso il 50 per cento dei fotoni verrà bloccato dall'ostacolo e solo l'altra metà potrà raggiungere uno dei rivelatori. Questi fotoni, per essere osservati da uno dei rivelatori, devono necessariamente percorrere il ramo $s_1 \rightarrow s_3 \rightarrow s_4$ e il segnale osservato sarà equamente distribuito sui rivelatori 1 e 2. L'osservazione di un segnale in 2 rappresenta quindi la prova dell'esistenza dell'ostacolo anche se il fotone non ha mai interagito con l'ostacolo stesso in quanto ha seguito il percorso $s_1 \rightarrow s_3 \rightarrow s_4$. In assenza dell'ostacolo il fotone infatti non sarebbe mai arrivato in 2 a causa dell'interferenza tra i due percorsi. La versatilità dell'interferometro di Mach-Zehnder ha permesso la realizzazione di una serie di esperimenti di fondamentale importanza in meccanica quantistica.

1.4 Principio di decomposizione spettrale: il polarizzatore

Andiamo adesso a discutere un semplice esperimento, che riguarda la polarizzazione della luce. Questo ci permetterà di introdurre in maniera semplice alcuni concetti fondamentali riguardanti la misura delle quantità fisiche. L'esperimento consiste nel far incidere un'onda

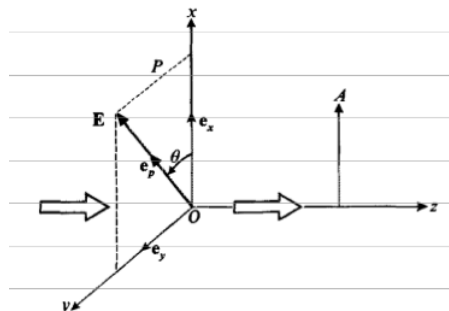


Figura 1.4: Esperimento sulla luce polarizzata

piana monocromatica su di un analizzatore \mathcal{A} . La luce si propaga lungo \mathbf{e}_z con vettore di polarizzazione \mathbf{e}_p , come in figura. Il polarizzatore, inoltre, è costruito in maniera tale da permettere il passaggio della luce polarizzata parallelamente all'asse X e di assorbire quella polarizzata parallelamente a Y . La descrizione classica del fenomeno è la seguente: l'onda piana polarizzata è caratterizzata da un campo elettrico della forma

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = E_0 \mathbf{e}_p e^{i(kz - \omega t)}$$

L'intensità della luce I è proporzionale a $|E_0|^2$. Dopo il passaggio attraverso il polarizzatore, l'onda risulterà polarizzata lungo X :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = E'_0 \mathbf{e}_x e^{i(kz - \omega t)}$$

e la sua intensità I' risulterà proporzionale a $|E'_0|^2$, in particolare

$$I' = I \cos^2 \vartheta$$

Cosa accade, invece, a livello quantistico? Facciamo arrivare sul polarizzatore un fotone alla volta, e dopo \mathcal{A} inseriamo un detector di fotoni. Chiaramente il detector non registrerà mai il passaggio di 'mezzo fotone': il fotone può passare o non passare, ma non siamo in grado di predire con certezza se passerà o se non passerà. Possiamo solamente conoscere le rispettive probabilità. Traiamo dunque le seguenti conclusioni:

- i. lo strumento di misura può fornire solo certi risultati privilegiati a cui possiamo associare degli **stati propri** o **autostati** posseduti dal sistema.
- ii. In questo caso, gli autostati sono rappresentati da:

$$\mathbf{e}_p = \mathbf{e}_x \quad \mathbf{e}_p = \mathbf{e}_y$$

Nel primo caso, sappiamo perfettamente che il fotone passerà, mentre nel secondo siamo certi che verrà fermato dal polarizzatore. Dunque, se prima della misura la particella si trovava in uno degli autostati, il risultato della misura è prevedibile in maniera precisa.

- iii. quando lo stato prima della misura è arbitrario, siamo soltanto in grado di predire la probabilità che il fotone passi o non passi. Costruiamo ora il nostro stato generico come combinazione lineare di autostati: nel nostro caso

$$\mathbf{e}_p = \mathbf{e}_x \cos \vartheta + \mathbf{e}_y \sin \vartheta$$

La probabilità \mathbb{P} di ottenere ciascuno degli autorisultati è proporzionale al modulo quadro dei coefficienti degli autostati, ricordando che la somma di tutte le probabilità deve essere 1. Nella situazione particolare dell'esperimento, abbiamo che

$$\mathbb{P}(\text{passa}) = \cos^2 \vartheta, \quad \mathbb{P}(\text{non passa}) = \sin^2 \vartheta$$

La possibilità di descrivere lo stato di un sistema come combinazione lineare di autostati del sistema è chiamato **principio di decomposizione spettrale** e rappresenta un principio fondamentale della meccanica quantistica.

- iv. Dopo essere passato attraverso il polarizzatore, la luce risulterà completamente polarizzata in direzione \mathbf{e}_x e dunque lo stato del fotone è stato modificato dal processo di misura. Se poniamo un ulteriore polarizzatore \mathcal{A}' uguale al primo, ma situato alla sua destra, tutti i fotoni che hanno attraversato \mathcal{A} attraverseranno pure \mathcal{A}' . In questo caso il processo di misura non modifica lo stato del fotone.

Problema: Supponiamo che il fotone sia polarizzato lungo x . Possiamo pensare a un esperimento tale che il fotone risulti alla fine polarizzato lungo y ? Soluzione: Utilizza due polarizzatori: il primo orientato a 45 gradi e il secondo polarizzato in direzione \mathbf{e}_y . La probabilità di trovare il fotone polarizzato lungo y è uguale a $1/4$.

1.5 Onde di materia

1.5.1 Le relazioni di De Broglie

Parallelamente alla scoperta dei fotoni, lo studio dello spettro di emissione e assorbimento degli atomi portò alla luce una questione classicamente inspiegabile: questi spettri non sono continui, ma sono composti da linee discrete. Questo significa che un atomo emette o assorbe un fotone solamente con una determinata energia, questione interpretabile solo se si accetta il fatto che *i valori energetici posseduti da un atomo sono quantizzati*. Dunque l'energia ammette soltanto valori discreti E_i con $i = 1, \dots, n$, e l'emissione o l'assorbimento di un atomo sono accompagnati da un "salto" energetico da un valore iniziale E_i ad uno finale E_f . La conservazione dell'energia implica che se $E_f > E_i$ la transizione avverrà mediante assorbimento di un fotone con frequenza

$$h\nu_{fi} = E_f - E_i$$

Viceversa, se $E_j < E_i$ la transizione avverrà con emissione di un fotone con frequenza $(E_f - E_i)/h$. Bohr provò ad interpretare questi nuovi fenomeni attraverso l'ipotesi di orbite elettroniche privilegiate, e costruì, insieme a Sommerfeld, un modello di quantizzazione che spiegasse il funzionamento dell'atomo di idrogeno su base empirica, senza però che divenisse chiaro il motivo dell'esistenza di queste orbite speciali. L'esistenza di questi livelli energetici discreti venne confermata dall'esperimento di Franck-Hertz (1914).

Fu con de Broglie (1923) che le regole di quantizzazione di Bohr-Sommerfeld emersero come conseguenza di un fatto più profondo. "I corpi materiali, così come i fotoni, possiedono un comportamento ondulatorio". Le energie possibili degli atomi sono quantizzate così come lo sono le frequenze di vibrazione di una corda. Gli esperimenti di diffrazione degli elettroni (Davisson e Germer, 1927) mostrarono esplicitamente questo comportamento ondulatorio dimostrando che si possono ottenere pattern d'interferenza inviando un fascio di elettroni su un cristallo.

L'ipotesi di de Broglie consiste nell'associare ad ogni particella di energia E e momento lineare \mathbf{p} un'onda di pulsazione $\omega = 2\pi\nu$ ed un vettore d'onda \mathbf{k} dati dalle relazioni di Einstein-Planck:

$$E = h\nu = \hbar\omega \quad \mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$$

La relazione tra energia e frequenza coincide con quella introdotta da Einstein per i fotoni. Tuttavia la relazione tra energia e momento lineare è profondamente diversa nei due casi. Per i fotoni vale la relazione relativistica $E = cp$ consistentemente con la relazione $\omega = ck$ caratteristica della propagazione delle onde elettromagnetiche nel vuoto. Per le particelle materiali si ha invece una relazione quadratica tra energia e momento, con la conseguenza che la relazione tra frequenza e vettore d'onda non solo non è più lineare, ma dipende esplicitamente dalla costante di Planck:

$$E = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \implies \hbar\omega = \frac{\hbar^2\mathbf{k}^2}{2m} \implies \omega = \frac{\hbar\mathbf{k}^2}{2m}$$

Ne segue che i fenomeni ondulatori associati alle onde di materia, come i fenomeni di interferenza, sono sensibili al valore della costante di Planck. Sia per i fotoni che per le particelle materiali vale la relazione

$$\lambda = \frac{2\pi}{|\mathbf{k}|} = \frac{h}{|\mathbf{p}|}$$

tra lunghezza d'onda (detta **lunghezza d'onda di de Broglie** nel caso di particelle con massa diversa da zero) e momento.

1.5.2 Stime della lunghezza d'onda di de Broglie

Consideriamo tre casi:

1. Granello di polvere. Supponiamo che sia possibile schematizzarlo come una sfera di raggio $\mu = 10^{-4}\text{cm}$, che abbia densità uguale a 10^{23}cm^{-3} e che si muova alla velocità $v = 10^{-1}\frac{\text{cm}}{\text{sec}}$. Possiamo stimare

- $N_{\text{atomi}} \simeq 10^{11}$;
- $M_{\text{atomo}} \simeq 10^{-23}\text{gr}$;
- $M = N_{\text{atomi}} \cdot M_{\text{atomo}} \simeq 10^{11} \cdot 10^{-23} = 10^{-12}\text{gr}$;
- $p = M \cdot v \simeq 10^{-13}\text{gr}\frac{\text{cm}}{\text{sec}}$;

Si ottiene che la lunghezza d'onda associata al granello di polvere è: $\lambda = \frac{h}{|\mathbf{p}|} = \frac{7 \cdot 10^{-27}}{10^{-13}} \text{cm} = 7 \cdot 10^{-14} \text{cm} = 7 \cdot 10^{-6} \text{Å}$; tale valore è estremamente piccolo rispetto alle dimensioni del granello.

2. atomi in un gas. Dalla meccanica statistica segue che, per un gas ideale vale: $\langle \frac{p^2}{2m} \rangle = \frac{3}{2} K_B T$. Usando la relazione $\lambda = \frac{h}{|\mathbf{p}|}$ si ottiene:

$$\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{3mK_B T}}$$

detta anche lunghezza d'onda termica. Notiamo che al denominatore appare la temperatura. Supponiamo che $T = T_{\text{ambiente}} \simeq 300 \text{K}$ e che $m \simeq 10^{-23} \text{gr}$, allora si ottiene: $\lambda_T = 0.5 \text{Å}$. Tale valore è piccolo rispetto alla distanza degli atomi in un gas, la quale è circa 10Å . E' possibile utilizzare le leggi della meccanica classica per descrivere gli atomi in un gas in quanto le onde ad essi associate non interferiscono tra di loro, ossia gli atomi rimangono delle entità distinte. Abbassando la temperatura è possibile aumentare λ_T e se tale valore diventa sufficientemente alto, bisogna descrivere il comportamento degli atomi del gas secondo la meccanica quantistica.

3. elettrone nell'atomo di idrogeno.

- $v \simeq \frac{c}{100}$;
- $\lambda = \frac{h}{m_e v} \simeq 3 \text{Å}$.

Occorre paragonare tale lunghezza con le dimensioni di un atomo ($\simeq 1 \text{Å}$). Poichè il valore di λ ottenuto è confrontabile con le dimensioni dell'atomo, il comportamento dell'elettrone nell'atomo di idrogeno è descritto dalla meccanica quantistica e non è possibile utilizzare quella classica.

E' bene sottolineare che non è importante il valore assoluto di λ associato alla particella, ma la relazione di λ con le dimensioni rilevanti del problema.

1.5.3 Funzione d'onda ed equazione di Schrödinger

In accordo con quanto affermato finora, giungiamo alla seguente formulazione della teoria quantistica:

- i. Al concetto classico di traiettoria sostituiamo quello di **stato**, caratterizzato da una **funzione d'onda** $\psi(\mathbf{r}, t)$ che dipende dalla posizione e dal tempo e che contiene tutte le informazioni riguardanti il nostro sistema; nel caso di un sistema di più particelle la funzione d'onda sarà ovviamente una funzione delle coordinate \mathbf{r}_i delle varie particelle.
- ii. $\psi(\mathbf{r}, t)$ è da interpretarsi come un' **ampiezza di probabilità** di presenza della particella. Siccome la coordinata \mathbf{r} varia nel continuo, il modulo quadro $|\psi(\mathbf{r}, t)|^2$ va interpretato come densità di probabilità, con:

$$d\mathbb{P}(\mathbf{r}, t) = |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3r / \int |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3r$$

dove $d\mathbb{P}$ rappresenta la probabilità di trovare la particella in \mathbf{r} all'interno del volumetto d^3r . Tale densità di probabilità implica la condizione di normalizzazione

$$\int d\mathbb{P}(\mathbf{r}, t) = 1$$

e richiede che l'integrale del modulo quadro della funzione d'onda sia finito, cioè

$$\int |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3r < \infty$$

o, come si usa dire, che le funzioni d'onda appartengano allo spazio delle **funzioni a quadrato sommabile**.

- iii. Ruolo della misura. Il principio di decomposizione spettrale si applica alla misura di una qualunque grandezza fisica A . La misura di A proietta il sistema in un autostato di A caratterizzato da una funzione d'onda $\psi_a(\mathbf{r})$ con autovalore a . La nuova funzione d'onda in generale differisce dalla funzione d'onda iniziale $\psi(\mathbf{r})$ su cui viene effettuata la misura. Ad esempio se vogliamo misurare la posizione della particella e otteniamo per essa il valore \mathbf{r}_0 (come succede nella lastra fotografica dell'esperimento con la doppia fenditura) la funzione d'onda finale corrisponderà a una funzione localizzata nel punto \mathbf{r}_0 , cioè una funzione completamente diversa da quella posseduta dal sistema (cioè $\psi(\mathbf{r})$) prima della misura. In generale ogni funzione d'onda è scomponibile in termini delle funzioni $\psi_a(\mathbf{r})$:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_a c_a(t) \psi_a(\mathbf{r})$$

e la probabilità di trovare il valore a come risultato della misura e' data dalla relazione

$$\mathbb{P}_a(t) = |c_a(t)|^2 / \sum_a |c_a(t)|^2$$

Se la grandezza fisica che vogliamo misurare coincide con la posizione della particella la somma su a va sostituita con l'integrale su \mathbf{r} e la probabilità \mathbb{P}_a con la densità di probabilità $d\mathbb{P}(\mathbf{r})$.

- iv. l'equazione che descrive l'evoluzione di una particella sottoposta ad un potenziale $V(\mathbf{r}, t)$ è data dall'**equazione di Schrödinger**:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}, t) + V(\mathbf{r}, t) \psi(\mathbf{r}, t) \quad (1.1)$$

Osserviamo immediatamente che tale equazione è lineare in $\psi(\mathbf{r}, t)$: ciò implica che deve valere il principio di sovrapposizione che, analogamente al caso delle onde elettromagnetiche, è all'origine dei fenomeni di interferenza. Questo significa che se ψ_1 e ψ_2 sono soluzioni dell'equazione (1.1), allora anche $\alpha\psi_1 + \beta\psi_2$ la soddisfa. Quindi se ψ_1 e ψ_2 sono due stati fisici del sistema anche una loro combinazione lineare rappresenta uno stato fisico. Il principio di linearità comporta delle conseguenze assolutamente non banali della meccanica quantistica. E' alla base, ad esempio, del famoso paradosso del gatto di Schrödinger.

Un'altra proprietà importante dell'equazione di Schrödinger è che è un' equazione differenziale del prim'ordine nel tempo, dunque la conoscenza di $\psi(\mathbf{r}, t_0)$, cioè della funzione al tempo t_0 , definisce il comportamento della funzione d'onda in qualsiasi istante successivo.

1.5.4 Normalizzazione della funzione d'onda

La norma della funzione d'onda è fissata dall'integrale (per semplicità consideriamo qui il caso unidimensionale)

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx |\psi(x, t)|^2 \quad (1.2)$$

Ovviamente l'integrale converge nel caso delle funzione d'onda a quadrato sommabile. Non tutte le soluzioni dell'equazione di Schrödinger sono tuttavia normalizzabili. Tali soluzioni non rappresentano uno stato fisico del sistema. Questo accade, ad esempio, quando la funzione d'onda non tende a zero all'infinito. In alcuni casi, vedi ad esempio le onde piane, queste soluzioni non normalizzabili forniscono tuttavia una base matematica estremamente utile per rappresentare le soluzioni fisiche.

La norma della funzione d'onda è una quantità che si conserva nel tempo. Siccome l'equazione di Schrödinger è lineare possiamo sempre scegliere un fattore moltiplicativo della funzione in modo tale che la norma sia uguale a 1 e tale valore rimarrà invariato nel tempo. Questa proprietà della normalizzazione è importante in quanto esprime il fatto che la probabilità integrata nello spazio di trovare la particella non varia nel tempo.

Per dimostrare che la norma della funzione d'onda non varia nel tempo partiamo dalle seguenti identità:

$$\frac{d}{dt} \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x, t)|^2 dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial}{\partial t} |\psi(x, t)|^2$$

e

$$\frac{\partial}{\partial t} |\psi|^2 = \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} + \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial t}$$

Inoltre, dall'equazione di Schrödinger abbiamo:

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{i\hbar}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \frac{i}{\hbar} V \psi$$

e, prendendo il suo complesso coniugato

$$\frac{\partial \psi^*}{\partial t} = -\frac{i\hbar}{2m} \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x^2} + \frac{i}{\hbar} V \psi^*$$

si può infine scrivere

$$\frac{\partial}{\partial t} |\psi|^2 = \frac{i\hbar}{2m} \left(\psi^* \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \psi \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x^2} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{i\hbar}{2m} \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \right) \right]$$

Tornando all'equazione iniziale, abbiamo quindi:

$$\frac{d}{dt} \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x, t)|^2 dx = \frac{i\hbar}{2m} \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \right) \Big|_{-\infty}^{+\infty}$$

ma sappiamo che una funzione d'onda normalizzata deve annullarsi in $\pm\infty$. Ne concludiamo quindi che

$$\frac{d}{dt} \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x, t)|^2 dx = 0$$

come volevasi dimostrare.

1.6 Pacchetti d'onda

1.6.1 La particella libera

Consideriamo il caso in cui la nostra particella non sia soggetta ad alcun potenziale esterno (**particella libera**). In questo caso l'equazione di Schrödinger assume una forma particolarmente semplice:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi$$

equazione che ammette un'importante classe di soluzioni del tipo:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = Ae^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)}$$

Infatti:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\left(Ae^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)}\right) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\left(Ae^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)}\right)$$

dove

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\left(Ae^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)}\right) = \hbar\omega Ae^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)}$$

e

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\left(Ae^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)}\right) = \frac{\hbar^2}{2m}\mathbf{k}^2 Ae^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)}$$

che porta infine alla relazione di dispersione

$$\omega = \frac{\hbar\mathbf{k}^2}{2m}.$$

Moltiplicando entrambi i membri dell'equazione per la costante di Planck e sfruttando la relazioni di De Broglie che legano energia e momento a frequenza e vettore d'onda, si ottiene la relazione classica tra energia e momento che caratterizza il comportamento di una particella libera.

$$E = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}$$

La relazione di de Broglie $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ e la soluzione ad onda piana dell'equazione di Schrödinger ci portano ad introdurre il concetto di operatore di quantità di moto secondo la seguente relazione:

$$\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$$

operatore che deriva la funzione d'onda. E' importante notare che la rappresentazione della quantità di moto come operatore di derivata della funzione d'onda vale per qualsiasi funzione d'onda e non è limitata alle onde piane. Le onde piane sono autostati dell'operatore \mathbf{p} nel senso che $\mathbf{p}\psi = -i\hbar\nabla\psi = \hbar\mathbf{k}\psi$.

Le onde piane non sono tuttavia funzioni normalizzabili in quanto il loro modulo quadro è una costante indipendente dalla posizione. Non possono pertanto rappresentare uno stato fisico della particella. A partire dalle onde piane possiamo tuttavia costruire delle combinazioni lineari che sono pertanto a loro volta soluzioni dell'equazione di Schrödinger, ma che sono anche normalizzabili. Queste soluzioni rappresentano delle soluzioni fisiche del problema della particella libera e prendono il nome di **pacchetti d'onda**. La situazione è simile a quella che si ha nella soluzione delle onde elettro-magnetiche a partire dalle equazioni di Maxwell. Le onde piane rappresentano situazioni asintotiche corrispondenti a un valore infinito di energia.

Essendo \mathbf{k} una variabile continua, possiamo scrivere soluzioni generali dell'equazione di Schrödinger nella forma

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int g(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega(\mathbf{k})t)} d^3k$$

che, scegliendo per $g(\mathbf{k})$ delle funzioni opportune, risultano essere normalizzabili. Il prezzo da pagare è che la funzione d'onda ψ in questo caso non è caratterizzata da un valore preciso del vettore d'onda (e quindi del momento) nè dell'energia.

Nel seguito di questo paragrafo, ci interesseremo delle proprietà dei pacchetti d'onda unidimensionali a un certo istante temporale $t = 0$, ovvero di funzioni d'onda della forma:

$$\psi(x) \equiv \psi(x, 0) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \int g(k) e^{ikx} dk$$

La dipendenza temporale dei pacchetti d'onda sarà discussa nel paragrafo 16.5.

La funzione $g(k)$ rappresenta semplicemente la trasformata di Fourier di $\psi(x, 0)$:

$$g(k) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \int \psi(x) e^{-ikx} dx$$

Supponiamo che $g(k)$ si presenti come in figura e sia, ad esempio, un pacchetto d'onda

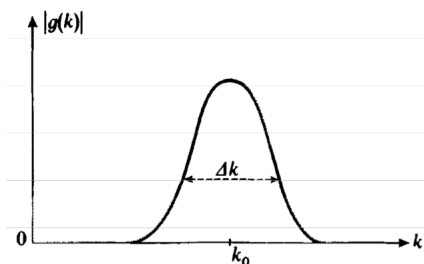


Figura 1.5: Pacchetto d'onda gaussiano

gaussiano nello spazio k centrato attorno ad un valore $k = k_0$:

$$g(k) = ce^{-\frac{a^2}{4}(k-k_0)^2}$$

Definendo la **larghezza** Δs di una funzione gaussiana in base alla relazione :

$$e^{-\frac{(s-s_0)^2}{4\Delta s^2}}$$

la larghezza della nostra funzione $g(k)$ è quindi data da $\Delta k = \frac{1}{a}$. Possiamo a questo punto calcolare facilmente la funzione $\psi(x)$ anti-trasformando la gaussiana:

$$\begin{aligned} \psi(x) &= \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} c \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{a^2}{4}(k-k_0)^2} e^{ikx} dk = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} ce^{ik_0x} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{a^2}{4}(k-k_0)^2} e^{i(k-k_0)x} dk \\ &= Ce^{ik_0x} e^{-\frac{x^2}{a^2}} \end{aligned}$$

dove abbiamo utilizzato l'identità $\int ds e^{ixs} e^{-\alpha^2 s^2/4} = \sqrt{2\pi/\alpha} e^{-x^2/\alpha^2}$ e C è una costante indipendente da x . L'equazione mostra che $|\psi(x)|$ è ancora una gaussiana, mentre la funzione d'onda è modulata da un termine di onda piana caratterizzato dal vettore d'onda k_0 . Se $k_0 \gg 1/a$ allora il segnale oscilla nello spazio parecchie volte prima di decadere nella regione di bassa densità e questo pacchetto rappresenta quindi la realizzazione fisica di un'onda piana. La larghezza dell'onda nello spazio delle x è data da $\Delta x = \frac{a}{2}$ e quindi osserviamo che:

$$\Delta x \Delta k = \frac{1}{2} \tag{1.3}$$

che è una relazione indipendente dal parametro a , cioè dalla larghezza della funzione d'onda nei due spazi. Questa relazione mostra che più è stretta la funzione nello spazio della k , maggiore sarà la larghezza del pacchetto d'onda nello spazio delle coordinate e viceversa. E' importante notare che questa relazione segue naturalmente dalle proprietà della trasformata di Fourier applicata alla funzione gaussiana. Non è conseguenza delle leggi della meccanica quantistica.

1.6.2 Il principio di indeterminazione di Heisenberg

Abbiamo visto che un'onda piana $e^{i(k_0x - \omega_0t)}$ corrisponde ad una densità di probabilità uniforme della presenza della particella lungo la direzione x ($\Delta x = \infty$). D'altra parte questa funzione d'onda è caratterizzata da un valore preciso del vettore d'onda k_0 e quindi, secondo le relazioni di de Broglie, da un valore ben definito del momento $p = \hbar k_0$. Un'onda piana di questo genere corrisponde alla scelta

$$g(k) = \delta(k - k_0)$$

per la funzione $g(k)$ dove δ è nota come **delta di Dirac** e corrisponde al valore $\Delta k = 0$. Per una funzione d'onda generica il valore del momento $p = \hbar k$, non è definito in maniera precisa e i valori ottenibili dalla sua misura includono in generale tutti i valori reali. Ora consideriamo il pacchetto d'onda

$$\psi(x) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \int g(k) e^{ikx} dk$$

Siccome $k = p/\hbar$, la funzione d'onda $\psi(x)$ può anche essere scritta nella forma

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int \bar{\psi}(p) e^{ipx/\hbar} dp$$

con $\bar{\psi}(p) = g(p/\hbar)/\sqrt{\hbar}$. La funzione $\psi(x)$ appare quindi come una combinazione lineare di autofunzioni del momento. Dalle proprietà delle trasformate di Fourier vale inoltre la relazione

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x)|^2 dx = \int_{-\infty}^{+\infty} |\bar{\psi}(p)|^2 dp$$

da cui concludiamo che $|\bar{\psi}(p)|^2 dp$ rappresenta la probabilità di trovare la particella in un intervallo di momento compreso tra p e $p+dp$, così come $|\psi(x, 0)|^2 dx$ rappresenta la probabilità di trovare la particella in un intervallo di posizione compreso tra x e $x + dx$.

Torniamo ora alle proprietà dei pacchetti d'onda gaussiani che abbiamo ricavato nel paragrafo precedente. Moltiplicando Eq.(1.3) per \hbar ricaviamo il principio di indeterminazione $\Delta x \Delta p = \hbar/2$ che mostra che non è possibile determinare con precisione arbitraria sia la posizione che la quantità di moto di una particella. Nei capitoli successivi riusciremo a dimostrare che vale la seguente disuguaglianza

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2} \quad (1.4)$$

per una scelta arbitraria della funzione d'onda e con una opportuna definizione delle larghezze Δx e Δp (l'uguaglianza vale solo per le funzioni di tipo gaussiano), E' interessante notare che questa disuguaglianza è la conseguenza delle proprietà matematiche della trasformata di Fourier e che la meccanica quantistica entra attraverso la relazione di de Broglie tra vettore d'onda e momento. Questa relazione è nota come **il principio di indeterminazione di Heisenberg**.

Per avere un'idea delle implicazioni del principio di indeterminazione su scala macroscopica, consideriamo il caso del granello di polvere discusso nel capitolo 1.5.2. Tale granello possiede una quantità di moto uguale a $p_0 = 10^{-13} \text{ gcm/sec}$. Supponiamo ora di misurare la posizione del granello a meno di 0.01 micron . Allora il principio di indeterminazione ci dice che $\Delta p \sim \hbar/\Delta x \sim 10^{-21} \text{ gcm/sec} = 10^{-8} p_0$. In questo caso il Principio di Indeterminazione non introduce alcuna restrizione pratica nella misura della quantità di moto del granello che è quindi descrivibile in termini completamente classici.

1.6.3 Principio di indeterminazione e stabilità degli atomi

Un'applicazione importante del principio di indeterminazione sta nel fatto che ci consente di spiegare la stabilità degli atomi e ci permette di stimare l'ordine di grandezza della loro dimensione e della loro energia. A questo scopo supponiamo che lo stato di un elettrone sia descritto da una funzione d'onda a simmetria sferica con dimensione spaziale dell'ordine di r_0 . L'energia potenziale relativa a questo stato sarà dunque

$$V \sim -\frac{e^2}{r_0}$$

Ora, per ricavare l'energia minima possibile sembrerebbe logico mandare $r_0 \rightarrow 0$ (il collasso della materia in fisica classica), ma questo processo è impedito dal principio di indeterminazione, in quanto l'elettrone possiede un'energia cinetica che non può essere scelta uguale a zero. Infatti, l'incertezza Δp che in questo caso fissa il valore tipico dell'energia cinetica

$$E_{kin} \sim \frac{\Delta p^2}{2m}$$

è dell'ordine di \hbar/r_0 (dal principio di indeterminazione) e quindi l'energia cinetica divergerebbe nel caso in cui $r_0 \rightarrow 0$. L'energia totale sarà data da

$$E \sim -\frac{e^2}{r_0} + \frac{\hbar^2}{mr_0^2}$$

e assume il minimo valore per valori di r_0 fissati dalla relazione

$$\frac{e^2}{r_0} \sim \frac{\hbar^2}{mr_0^2}$$

da cui

$$r_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}$$

Dove abbiamo fissato, per semplicità, la costante di proporzionalità uguale a 1. Il raggio r_0 è detto **raggio di Bohr** e l'energia

$$E = -\frac{me^4}{2\hbar^2}$$

è detta **energia dello stato fondamentale** dove il fattore $1/2$ è stato introdotto per riprodurre la relazione esatta ottenibile risolvendo l'equazione di Schrödinger nel caso dell'atomo di idrogeno. Inserendo nella formula per r_0 i valori delle costanti fondamentali \hbar , m e e si ottiene $r_0 = 0.53 \times 10^{-8} cm$, $E = -2.1 \times 10^{-11} erg = -13.6 eV$.

L'energia dello stato fondamentale dell'atomo di idrogeno può essere anche scritta in termini della costante di struttura fine $e^2/(\hbar c) = 1/137$ e dell'energia relativistica mc^2 . Si ha

$$E = -\left(\frac{e^2}{\hbar c}\right)^2 \frac{1}{2} mc^2$$

1.6.4 Principio di indeterminazione e complementarità

Come abbiamo già detto, l'esperienza delle due feritoie suggerisce che, da un lato, la compresenza del comportamento ondulatorio e corpuscolare è indispensabile per spiegare i dati sperimentali, ma d'altra parte i due aspetti sono *inconciliabili*, nel senso che non siamo in grado di predire attraverso quale fenditura sono passati i fotoni senza distruggere la figura d'interferenza. In questo paragrafo vogliamo dimostrare che la complementarità onda-corpuscolo è

profondamente legata al principio di indeterminazione. Supponiamo di voler mettere in crisi il principio di complementarità, immaginando un esperimento con il quale sia possibile conoscere attraverso quale fenditura passa il fotone senza alterare il pattern d'interferenza (ovvero senza utilizzare rilevatori di fotoni in una delle sue fessure o chiuderne una). Consideriamo quindi l'apparato sperimentale dell'esperimento di Young e supponiamo di inviare un fotone ed osservarlo sullo schermo nel punto \mathcal{M} . Chiaramente il fotone deve essere stato deviato, in quanto la sua traiettoria originale è stata modificata per permettergli di finire in \mathcal{M} : di conseguenza, se riuscissimo a misurare la quantità di moto trasferita al supporto delle fenditure sapremmo anche da quale fessura è passato il fotone (questo perchè l'angolo con cui arriva in \mathcal{M} è differente a seconda della fenditura attraversata). Indicando con ϑ_1 e ϑ_2 gli angoli di deviazione nel caso di attraversamento della fessura F_1 e F_2 (Vedi Fig. 1.6), si ha che la quantità di moto trasferita alla parete lungo la direzione x (considerata come la direzione parallela allo schermo) è $p_{x(1)} = \frac{h}{\lambda} \sin \vartheta_1 \simeq \frac{h}{\lambda} \vartheta_1$ e $p_{x(2)} \simeq \frac{h}{\lambda} \vartheta_2$ nei due casi rispettivamente. Se riuscissimo a misurare la quantità di moto p_x di rinculo dello schermo con precisione superiore rispetto alla differenza tra $p_{x(1)}$ e $p_{x(2)}$ allora saremmo in grado di determinare la fenditura attraverso cui il fotone è passato. Dunque dev'essere

$$\Delta p_x < |p_{x(1)} - p_{x(2)}| = \frac{h}{\lambda} (\vartheta_1 - \vartheta_2)$$

Osserviamo che, se $a/2$ è la distanza tra il centro di una fenditura ed il centro del supporto, e se d è la distanza tra una fenditura e lo schermo, allora si ha che:

$$\vartheta_1 \simeq \frac{(x_M - \frac{a}{2})}{d}$$

e

$$\vartheta_2 \simeq \frac{(x_M + \frac{a}{2})}{d}$$

e dunque l'indeterminazione nella quantità di moto deve soddisfare la condizione

$$\Delta p_x < \frac{ha}{\lambda d}.$$

D'altra parte dal principio di indeterminazione abbiamo che la misura della quantità di moto comporterà un'indeterminazione Δx nella posizione dello schermo data da

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2} \Rightarrow \Delta x \geq \frac{\hbar}{2 \Delta p_x} > \frac{\lambda d}{2a}$$

La quantità $\frac{\lambda d}{a}$ rappresenta la distanza tipica tra le frange d'interferenza, e questo significa che se si vuole misurare Δp_x con la precisione necessaria per determinare attraverso quale fenditura è passato il fotone, si introdurrà un'indeterminazione sulla posizione dello schermo contenente le fenditure tale da distruggere la figura d'interferenza.

1.6.5 Evoluzione temporale di un pacchetto d'onda

Un'onda piana del tipo $e^{i(kx - \omega t)}$ si propaga lungo l'asse X con una velocità

$$V_\varphi(k) = \frac{\omega}{k}$$

detta **velocità di fase**. Nel caso delle onde elettromagnetiche che si propagano nel vuoto la velocità di fase è indipendente da k ed è uguale alla velocità della luce c . Un pacchetto d'onda costruito come sovrapposizione di queste onde piane si muoverà come un tutt'uno,

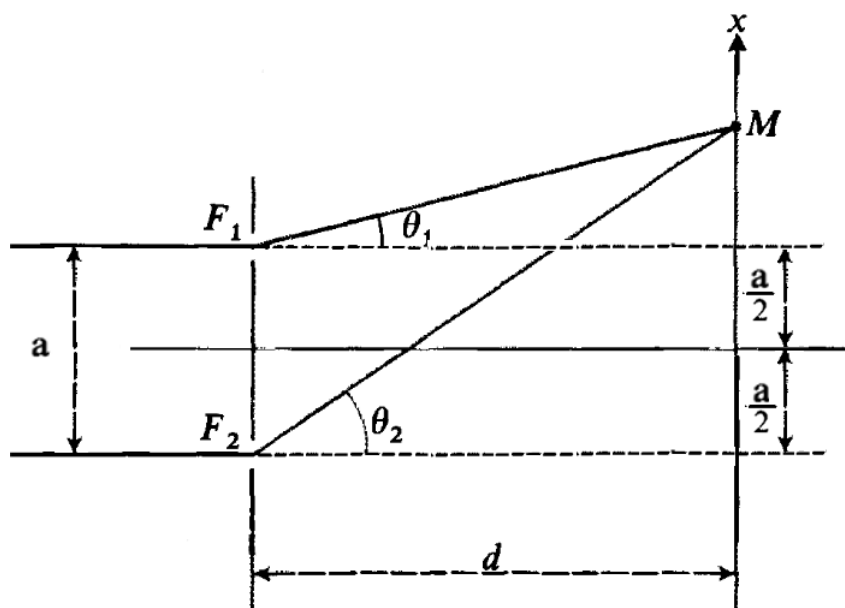


Figura 1.6: dispositivo ideale utilizzato per misurare la quantità di moto dei fotoni

senza modificare la propria forma nel tempo. Tuttavia sappiamo che questo non è vero nei mezzi dispersivi, dove la velocità di fase è data da

$$V_{\varphi}(k) = \frac{c}{n(k)}$$

con $n(k)$ l'indice di rifrazione del mezzo, che varia in funzione della lunghezza d'onda. Nel caso di onde di materia, il vuoto si comporta come un mezzo dispersivo, in quanto la legge di dispersione è quadratica in k :

$$\omega(k) = \frac{\hbar k^2}{2m}$$

e di conseguenza

$$V_{\varphi}(k) = \frac{\hbar k}{2m} = \frac{p}{2m}$$

Tale velocità differisce di un fattore due dalla velocità classica della particella data da p/m . Siccome nel pacchetto d'onda ci sono varie componenti con valori di k differenti ognuna di queste viaggia con velocità differente e la domanda naturale che emerge è: Con quale velocità si muove il punto di massimo del pacchetto d'onda? In effetti la legge di dispersione non lineare in k implica che la velocità fisica con cui si muove un pacchetto non è la velocità di fase, ma piuttosto la **velocità di gruppo**, definita dalla legge

$$V_G(k) = \frac{d\omega(k)}{dk}$$

dove k rappresenta il valore del vettore d'onda massimo posseduto dal pacchetto. Grazie alle relazioni di De Broglie, la velocità di gruppo quindi coincide con la velocità classica:

$$V_G(k) = \frac{d\omega(k)}{dk} = \frac{\hbar k}{m} = \frac{p}{m}$$

Per illustrare la differenza tra velocità di fase e velocità di gruppo consideriamo il caso di un pacchetto gaussiano caratterizzato, a $t = 0$ dalla seguente forma

$$g(k) = ce^{-\frac{a^2}{4}(k-k_0)^2}$$

L'evoluzione temporale della funzione d'onda sarà data da:

$$\begin{aligned}
\psi(x, t) &= c \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{a^2}{4}(k-k_0)^2} e^{i\left(kx - \frac{\hbar k^2}{2m}t\right)} dk = \\
&= c \int e^{-\frac{a^2}{4}(k-k_0)^2} e^{i(k-k_0)x - i\hbar \frac{(k-k_0)^2}{2m}t} e^{ik_0x} e^{-i\frac{\hbar k_0 t}{m}} e^{\frac{i\hbar k_0^2 t}{2m}} dk = \\
&= c e^{ik_0x} \int dk e^{-\frac{a^2}{4}(k-k_0)^2} e^{i(k-k_0)x - \frac{i\hbar(k-k_0)^2 t}{2m}} e^{-\frac{i\hbar(k-k_0)k_0 t}{m}} e^{-\frac{i\hbar k_0^2 t}{2m}} = \\
&= c'(t) e^{ik_0x} \int dk e^{-\left(\frac{a^2}{4} + \frac{i\hbar t}{2m}\right)k^2} e^{ik\left(x - \frac{\hbar k_0 t}{m}\right)} = \\
&= C(t) e^{ik_0x} e^{-\frac{\left(x - \frac{\hbar k_0 t}{m}\right)^2}{a^2 + 2i\hbar t/m}}
\end{aligned}$$

dove nella penultima equazione abbiamo sostituito $(k - k_0)$ con k nell'integrale e $C(t)$ è una costante che non dipende da x . Il risultato ottenuto mostra che il segnale è caratterizzato da un comportamento ondulatorio descritto dall'onda piana con vettore d'onda uguale a k_0 e da un termine gaussiano che comporta, come vedremo subito un allargamento del pacchetto nel corso del tempo. Infatti moltiplicando e dividendo l'esponente per il fattore $a^2 - 2i\hbar t/m$ si ottiene che il modulo della funzione d'onda mantiene la forma gaussiana al passare del tempo:

$$|\psi(x, t)|^2 = |C(t)|^2 e^{-\frac{\left(x - \frac{\hbar k_0 t}{m}\right)^2 a^2}{a^4 + 4\hbar^2 t^2/m^2}}$$

La gaussiana ha il suo massimo in

$$x_{max} = \frac{\hbar k_0 t}{m} = \frac{p_0 t}{m}$$

che si sposta nel tempo seguendo una traiettoria classica fissata dalla velocità di gruppo, in accordo con il comportamento della velocità classica. La larghezza della gaussiana è data invece da:

$$\Delta x = \Delta x(t=0) \sqrt{1 + \frac{4\hbar^2 t^2}{a^4 m^2}}$$

dove $\Delta x(t=0) = \frac{a}{2}$ è la larghezza della gaussiana all'istante iniziale. La larghezza diventa sempre più grande al crescere di t (sparpagliamento del pacchetto, vedi figura 1.7):

$$\Delta x \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \frac{\hbar t}{am}$$

Il modulo della distribuzione nello spazio dei vettori d'onda, invece, non cambia nel tempo:

$$|g(k, t)| = |e^{-i\omega(k)t} g(k)| = |g(k)|$$

come conseguenza della conservazione della quantità di moto (il risultato sarebbe differente in presenza di una forza esterna).

Se assumiamo un punto di vista classico, la dispersione a $t = 0$ delle velocità è data da $\Delta x_{CL} = \Delta vt = \frac{\Delta pt}{m} = \frac{\hbar \Delta kt}{m} = \frac{\hbar t}{am}$. Questo significa che la predizione classica coincide con la dispersione asintotica del pacchetto quantistico. Cosa accade al principio di indeterminazione? Osserviamo che a $t = 0$ si ha:

$$\Delta p \Delta x = \frac{\hbar}{2}$$

mentre per $t \rightarrow \infty$ si ha $\Delta p \Delta x \gg \hbar$, e di conseguenza, da questo punto di vista, il comportamento del pacchetto d'onda diventa classico per tempi lunghi.

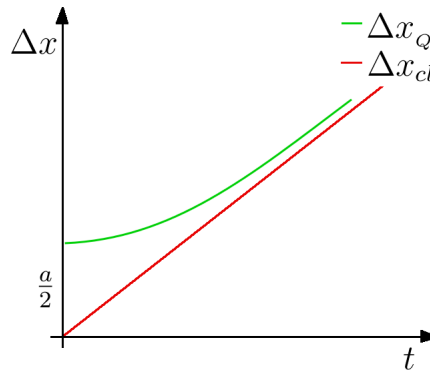


Figura 1.7: Evoluzione nel tempo della larghezza del pacchetto d'onda

1.7 Equazione di Schrödinger indipendente dal tempo

1.7.1 Stati stazionari

L'equazione d'onda di una particella sottoposta ad un potenziale esterno indipendente dal tempo $V(\mathbf{r})$ deve soddisfare l'equazione di Schrödinger nella forma:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}, t) + V(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}, t)$$

Vediamo ora se esistono soluzioni che abbiano una forma separabile nello spazio e nel tempo, cioè che si possano scrivere nella forma

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \varphi(\mathbf{r}) \chi(t)$$

Andando a sostituire questo ansatz nell'equazione di Schrödinger abbiamo che

$$i\hbar \varphi(\mathbf{r}) \frac{d\chi(t)}{dt} = -\frac{\hbar^2}{2m} \chi(t) \nabla^2 \varphi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) \chi(t) \varphi(\mathbf{r})$$

Dividendo ambo i membri per $\varphi(\mathbf{r}) \chi(t)$ si ha:

$$i\hbar \frac{1}{\chi(t)} \frac{d\chi(t)}{dt} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\varphi(\mathbf{r})} \nabla^2 \varphi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})$$

Questa equazione mette in relazione una funzione dipendente soltanto dal tempo (termine di sinistra) ed una dipendente soltanto da \mathbf{r} (termine di destra) e di conseguenza entrambi i membri separatamente devono essere costanti. Poniamo la costante pari a $\hbar\omega$. In questo modo costruiamo le seguenti due equazioni differenziali indipendenti:

$$\begin{cases} i\hbar \frac{d\chi(t)}{dt} = \hbar\omega \chi(t) \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \varphi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) \varphi(\mathbf{r}) = \hbar\omega \varphi(\mathbf{r}) \end{cases}$$

Chiaramente la soluzione dell'equazione temporale è della forma

$$\chi(t) = e^{-i\omega t}$$

per cui la soluzione dell'equazione di Schrödinger prende la forma

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \varphi(\mathbf{r}) e^{-i\omega t}$$

Una soluzione di questo tipo è detta **soluzione stazionaria**, e porta ad una densità di probabilità indipendente dal tempo: $|\psi(\mathbf{r}, t)|^2 = |\varphi(\mathbf{r})|^2$. Inoltre, in accordo con le relazioni di de Broglie, uno **stato stazionario** è uno stato con energia ben definita $E = \hbar\omega$. Possiamo anche scrivere:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \varphi(\mathbf{r}) = E\varphi(\mathbf{r})$$

che, ricordando l'espressione $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$ per la quantità di moto, possiamo riscrivere in maniera più compatta come

$$\mathcal{H}\varphi(\mathbf{r}) = E\varphi(\mathbf{r}) \quad (1.5)$$

dove $\mathcal{H} = \mathbf{p}^2/2m + V(\mathbf{r})$ è l'**hamiltoniana** del sistema. L'equazione (1.5) è l'**equazione agli autovalori** dell'operatore \mathcal{H} : l'applicazione dell'hamiltoniana sull'**autostato** $\varphi(\mathbf{r})$ restituisce la funzione stessa moltiplicata per l'**autovalore** E . Le energie possibili corrispondono dunque agli autovalori dell'operatore \mathcal{H} . Vedremo che, in generale, l'equazione (1.5) ammette soluzioni a quadrato sommabile solo per fissati valori di energia: in questo risiede la *quantizzazione dell'energia*. E' importante ricordare che l'equazione appena scritta viene anche detta **equazione di Schrödinger indipendente dal tempo**. Essa differisce dalle soluzioni dipendenti dal tempo che in generale sono più complesse e non sono scrivibili in forma separata e non hanno un'energia ben definita.

Se caratterizziamo le soluzioni dell'equazione di Schrödinger indipendente dal tempo con un indice "n" si ha:

$$\mathcal{H}\varphi_n(\mathbf{r}) = E_n\varphi_n(\mathbf{r})$$

con una corrispondente funzione d'onda dipendente dal tempo data da

$$\psi_n(\mathbf{r}, t) = \varphi_n(\mathbf{r})e^{-iE_nt/\hbar}$$

che è chiaramente una soluzione stazionaria dell'equazione di Schrödinger dipendente dal tempo. Siccome tale equazione è lineare, una qualsiasi combinazione lineare di soluzioni di questo tipo è ancora soluzione:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_n c_n \varphi_n(\mathbf{r}) e^{-iE_nt/\hbar}$$

dove i coefficienti c_n sono costanti complesse indipendenti dal tempo. In particolare osserviamo che la funzione d'onda al tempo $t = 0$ è data da $\psi(\mathbf{r}, 0) = \sum_n c_n \varphi_n(\mathbf{r})$ (decomposizione spettrale di ψ in termini di autofunzioni dell'energia). E' importante notare che le fasi $e^{-iE_nt/\hbar}$ differiscono da una componente all'altra perchè le energie sono in generali differenti. Questo rende in generale la dipendenza della funzione d'onda $\psi(\mathbf{r}, t)$ da \mathbf{r} e t non separabile.

1.7.2 Continuità della funzione d'onda

Come si comporta la funzione d'onda in un punto $x = x_1$ dove il potenziale $V(x)$ è discontinuo? E' possibile dimostrare che $\varphi(x)$ e $\varphi'(x)$ sono entrambe continue, ed è solo la derivata seconda $\varphi''(x)$ ad essere discontinua.

Il potenziale discontinuo può essere visto come il limite per $\varepsilon \rightarrow 0$ di una successione di potenziali continui $V_\varepsilon(x)$ uguali a $V(x)$ all'esterno dell'intervallo $[x_1 - \varepsilon, x_1 + \varepsilon]$ e che variano in maniera continua all'interno di questo. Ad esempio possiamo scegliere $V_\varepsilon(x) = 0$ se $x < x_1 - \varepsilon$, $V_\varepsilon(x) = V_0$ se $x > x_1 + \varepsilon$ e $V_\varepsilon(x) = V_0/(2\varepsilon)(x - x_1 + \varepsilon)$ se $x_1 - \varepsilon < x < x_1 + \varepsilon$. Consideriamo allora la seguente equazione:

$$\frac{d^2}{dx^2}\varphi_\varepsilon(x) + \frac{2m}{\hbar^2}[E_\varepsilon - V_\varepsilon(x)]\varphi_\varepsilon(x) = 0 \quad (1.6)$$

Scegliamo allora una soluzione $\varphi_\varepsilon(x)$ di questa equazione. Quello che vogliamo provare è che, quando $\varepsilon \rightarrow 0$, la funzione $\varphi_\varepsilon(x)$ tende a una funzione $\varphi(x)$ continua e differenziabile in $x = x_1$. Supponiamo che $\varphi_\varepsilon(x)$ rimanga limitata indipendentemente dal valore di ε per ogni intorno di $x = x_1$: richiesta che, fisicamente, è equivalente a supporre che la densità di probabilità rimanga finita in quell'intervallo. Integriamo allora (1.6) tra $x_1 - \eta$ e $x_1 + \eta$ con $\eta > \varepsilon$, per ottenere:

$$\frac{d}{dx}\varphi_\varepsilon(x_1 + \eta) - \frac{d}{dx}\varphi_\varepsilon(x_1 - \eta) = \frac{2m}{\hbar^2} \int_{x_1 - \eta}^{x_1 + \eta} [V_\varepsilon(x) - E_\varepsilon]\varphi_\varepsilon(x)dx$$

Ora, la funzione integranda, per ipotesi, deve rimanere limitata nel limite $\varepsilon \rightarrow 0$ e il termine di destra si annulla nel limite $\eta \rightarrow 0$. Si ottiene quindi

$$\frac{d}{dx}\varphi(x_1 + \eta) - \frac{d}{dx}\varphi(x_1 - \eta) \xrightarrow{\eta \rightarrow 0} 0$$

da cui concludiamo che la funzione φ , definita come limite di φ_ε per $\varepsilon \rightarrow 0$ deve essere continua per continuità della sua derivata, mentre la derivata seconda è certamente discontinua. La discontinuità della derivata seconda può essere vista semplicemente dall'equazione (1.6), in quanto il suo salto è pari a

$$\Delta\varphi''(x_1) = \frac{2m}{\hbar^2}\Delta V\varphi(x_1)$$

dove ΔV rappresenta il salto del potenziale in $x = x_1$.

1.7.3 Teorema sul minimo dell'energia

Dimostriamo ora un altro importante teorema: consideriamo l'equazione di Schrödinger

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V(x)\right)\varphi(x) = E\varphi(x)$$

Vogliamo dimostrare che $E \geq V_{min}(x)$. Per farlo, moltiplichiamo ambo i membri per $\varphi^*(x)$ e integriamo su tutto il dominio delle x :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} \varphi^*(x)dx + \int_{-\infty}^{+\infty} V(x)\varphi(x)\varphi^*(x)dx = E \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(x)\varphi^*(x)dx$$

Osserviamo che:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} \varphi^*(x)dx = \frac{d\varphi(x)}{dx} \varphi^*(x) \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} \left| \frac{d\varphi(x)}{dx} \right|^2 dx$$

dove $\frac{d\varphi(x)}{dx} \varphi^*(x) \Big|_{-\infty}^{+\infty} = 0$ se le funzioni d'onda sono normalizzabili e quindi tendono a zero all'infinito con le loro derivate. Scriviamo quindi:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \int_{-\infty}^{+\infty} \left| \frac{d\varphi(x)}{dx} \right|^2 dx + \int_{-\infty}^{+\infty} V(x)|\varphi(x)|^2 dx = E \int_{-\infty}^{+\infty} |\varphi(x)|^2 dx$$

L'integrale $\int_{-\infty}^{+\infty} \left| \frac{d\varphi(x)}{dx} \right|^2 dx$ è ovviamente ≥ 0 , confermando la proprietà fisica che l'energia cinetica è una quantità maggiore o uguale a zero, come in fisica classica. Possiamo quindi concludere che

$$E \int_{-\infty}^{+\infty} |\varphi(x)|^2 dx \geq \int_{-\infty}^{+\infty} V(x)|\varphi(x)|^2 dx \Rightarrow E \geq \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} V(x)|\varphi(x)|^2 dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} |\varphi(x)|^2 dx} \geq V_{min}$$

il che dimostra pertanto il nostro teorema.

1.7.4 Stati legati e stati collisionali

La natura delle soluzioni dell'equazione di Schrödinger dipende dalla forma del potenziale e dall'energia in gioco. Esistono problemi particolarmente semplici la cui soluzione può essere ricavata esplicitamente, mentre in altri casi possono solamente essere discusse alcune proprietà generali o ricavate numericamente.

Iniziamo la nostra discussione analizzando il comportamento di una particella descritto dalla meccanica classica. In meccanica classica, un potenziale unidimensionale indipendente dal tempo può portare a due differenti tipi di moto. Se $V(x)$ ha la forma disegnata in figura e i suoi valori asintotici $V_{-\infty}$ e $V_{+\infty}$ sono entrambi maggiori dell'energia E della particella, allora la particella rimarrà bloccata nella buca di potenziale: chiameremo questo stato uno **stato legato**. Se invece $V_{-\infty} < E < V_{+\infty}$ allora una particella proveniente da sinistra accelererà nella buca di potenziale, poi rallenterà e verrà quindi riflessa e ritornerà indietro verso sinistra all'infinito. Se infine $V_{-\infty} < V_{+\infty} < E$ allora la stessa particella, provenendo da sinistra rallenterà dopo aver attraversato la buca ma continuerà a procedere verso destra all'infinito (in quest'ultimo caso possiamo invertire le condizioni iniziali e considerare una particella che proviene da destra per poi continuare a muoversi verso sinistra all'infinito). Chiameremo questi ultime due situazioni **stati di scattering** (o stati collisionali). Alcuni potenziali ammettono soltanto stati legati (es. buca di potenziale infinita), altri invece ammettono soltanto stati di scattering (potenziali puramente repulsivi).

Consideriamo ora il problema dal punto di vista quantistico utilizzando lo stesso potenziale unidimensionale mostrato in figura e cerchiamo di ottenere delle informazioni generali riguar-

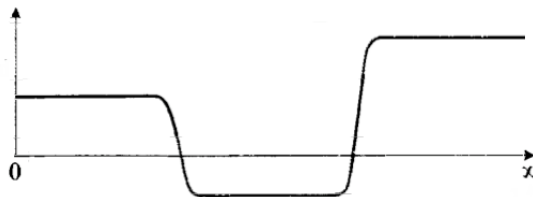


Figura 1.8: Buca di potenziale

danti le soluzioni dell'equazione di Schrödinger al variare dell'energia della particella. Per farlo, scriviamo l'equazione di Schrödinger indipendente dal tempo

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} + V(x)\varphi(x) = E\varphi(x)$$

nella forma

$$\frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} - \frac{2m}{\hbar^2}(V(x) - E)\varphi(x) = 0$$

Analizziamo allora i seguenti casi:

- i. $V_{-\infty} < V_{+\infty} < E$

In questo caso, se $x \rightarrow +\infty$, la soluzione asintotica sarà del tipo

$$\varphi(x)_{x \rightarrow +\infty} = e^{\pm ik_+ x}$$

mentre, per $x \rightarrow -\infty$ si avrà

$$\varphi(x)_{x \rightarrow -\infty} = e^{\pm ik_- x}$$

con

$$k_+ = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - V_{+\infty})}$$

e

$$k_- = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - V_{-\infty})}$$

In questo caso sia k_+ che k_- sono numeri reali e possiamo individuare le seguenti soluzioni asintotiche al nostro problema:

$$\begin{aligned}\varphi(x \rightarrow -\infty) &= ae^{ik_-x} + be^{-ik_-x} \\ \varphi(x \rightarrow +\infty) &= ce^{ik_+x} + de^{-ik_+x}\end{aligned}$$

Quindi, le funzioni d'onda che risolvono il nostro problema risultano essere asintoticamente onde piane e non sono normalizzabili. Ciò significa che non rappresentano effettivamente degli stati possibili per la particella. In ogni caso, abbiamo già discusso la soluzione a questo problema quando abbiamo parlato della particella libera: dobbiamo costruire delle combinazioni lineari normalizzabili di stati stazionari, corrispondenti a pacchetti d'onda. Analizziamo ora il significato fisico delle varie costanti che compaiono nelle soluzioni asintotiche. Ricordiamo che e^{ikx} , quando moltiplicata per il fattore tempo-dipendente $e^{-iEt/\hbar}$, corrisponde ad un'onda che si propaga verso destra, mentre e^{-ikx} ad una che si propaga verso sinistra. Questo significa che a e c rappresentano l'ampiezza di un'onda che si propaga verso destra, mentre b e d rappresentano l'ampiezza di un'onda che si propaga verso sinistra. In un esperimento di scattering, le particelle vengono lanciate o da sinistra o da destra, e dunque possiamo individuare due casi fisicamente differenti:

- Particelle provenienti da sinistra: per $x \rightarrow +\infty$ la soluzione sarà data da

$$\varphi(x \rightarrow +\infty) = ce^{ik_+x}$$

dove abbiamo scartato il termine de^{-ik_+x} in quanto stiamo supponendo di non inviare particelle da destra. Nel caso in cui $x \rightarrow -\infty$, invece, si ha

$$\varphi(x \rightarrow -\infty) = ae^{ik_-x} + be^{-ik_-x}$$

Interpretiamo $\varphi_{+\infty}(x)$ come la **componente trasmessa** della funzione d'onda, mentre ae^{ik_-x} rappresenta l'**onda incidente** e be^{-ik_-x} la **componente riflessa** verso sinistra.

- Particelle provenienti da destra: in questo caso si ha

$$\begin{aligned}\varphi(x \rightarrow -\infty) &= ce^{-ik_-x} \\ \varphi(x \rightarrow +\infty) &= ae^{ik_+x} + be^{-ik_+x}\end{aligned}$$

Abbiamo che in questa situazione, b rappresenta l'ampiezza dell'onda incidente da destra, a quella riflessa verso destra e c quella trasmessa verso sinistra.

Le due soluzioni considerate (particelle provenienti da sinistra e da destra) condividono la stessa energia E e vengono chiamate **soluzioni degeneri**. Queste soluzioni sono inoltre non normalizzabili estendendosi fino all'infinito e la loro energia varia nel continuo.

Quantità fisicamente importanti sono le probabilità di riflessione e di trasmissione delle particelle in presenza della barriera. A questo proposito è importante definire il flusso di particelle cioè il numero di particelle che attraversa una sezione ortogonale all'asse X nell'unità di tempo. Questo flusso è proporzionale alla densità del segnale moltiplicata per la velocità v , a parte una costante inessenziale, alla quantità di moto posseduta dalla particella. Il **coefficiente di riflessione** è fissato dal rapporto tra il flusso riflesso e quello

incidente e poichè la velocità è uguale nei due casi il coefficiente di riflessione coincide con il quadrato del rapporto tra le ampiezze b e a :

$$R = \frac{|b|^2}{|a|^2}$$

Il **coefficiente di trasmissione** è dato invece dal rapporto tra il flusso trasmesso e quello incidente ed è quindi dato da

$$T := \frac{|c|^2 k_+}{|a|^2 k_-}$$

Per la conservazione del numero di particelle il numero di particelle inviate nell'unità di tempo deve coincidere con il numero delle particelle riflesse più quelle trasmesse, sempre calcolate nell'unità di tempo. Questo si traduce nella proprietà importante che la somma dei coefficienti R e T dev'essere uguale a 1:

$$R + T = 1$$

ii. $V_{-\infty} < E < V_{+\infty}$

Per $x \rightarrow -\infty$ la soluzione è nuovamente un'onda piana del tipo che è stato discusso precedentemente e dunque:

$$\varphi_{-\infty}(x) = ae^{ik_-x} + be^{-ik_-x}$$

Nel caso in cui $x \rightarrow +\infty$, invece, otteniamo che $E < V_{+\infty}$, e dunque k_+ diviene immaginario e l'equazione di Schrödinger fornisce la soluzione esponenziale

$$\varphi_{+\infty}(x) = ae^{-\rho_+x}$$

con $\rho_+ = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V_{+\infty} - E)}$. Abbiamo qui scartato la soluzione matematicamente possibile be^{ρ_+x} a causa del fatto che in $x \rightarrow +\infty$ si avrebbe una divergenza esponenziale. A differenza del caso (i.), dunque, esiste una sola soluzione corrispondente ad un fascio di particelle provenienti da $-\infty$ che vengono riflesse dal potenziale. Lo spettro energetico, anche in questo caso, è continuo e ancora una volta le soluzioni non sono normalizzabili.

iii. $E < V_{-\infty}, V_{+\infty}$

In questo caso sia per $x \rightarrow +\infty$ che per $x \rightarrow -\infty$ la soluzione decade esponenzialmente:

$$\begin{aligned}\varphi_{-\infty}(x) &= e^{\rho_-x} \\ \varphi_{+\infty}(x) &= e^{-\rho_+x}\end{aligned}$$

con $\rho_- = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V_{-\infty} - E)}$ e quindi è localizzata e normalizzabile. Tali soluzioni **legate** esistono solo per valori *discreti* dell'energia che non varia quindi nel continuo a differenza dei casi precedenti.

Analogamente allo studio di potenziali $V(x)$ del tipo appena affrontato, si possono considerare anche **barriere di potenziale** insuperabili classicamente se l'energia non è sufficientemente alta. In meccanica quantistica la situazione è differente. Classicamente, quando $E < V_{max}$, dove V_{max} è il valore massimo posseduto dal potenziale nella regione della barriera, non è possibile che una particella possa attraversare la barriera di potenziale, e di conseguenza si avrebbe certamente $R = 1$ e $T = 0$, così come nel caso in cui $E > V_{max}$ si avrebbe automaticamente $T = 1$ e $R = 0$. I problemi di scattering quantistici, però, offrono una ricchezza maggiore: la particella ha una probabilità non nulla di attraversare la barriera di potenziale anche nel caso in cui $E < V_{max}$. Questo fenomeno è conosciuto come **effetto tunnel**. Viceversa, nel caso in cui $E > V_{max}$ esiste una probabilità non nulla che la particella venga riflessa, cioè respinta indietro.

1.7.5 Analogia con l'ottica

Consideriamo di nuovo l'equazione di Schrödinger scritta nella forma

$$\left[\frac{d^2}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V(x)) \right] \varphi(x) = 0$$

Ora, in ottica esiste un'equazione del tutto analoga. Consideriamo un mezzo il cui indice di rifrazione $n(x)$ dipende dalla posizione. In un mezzo del genere si possono propagare onde elettromagnetiche il cui campo elettrico $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ è indipendente da y e da z e assume la forma

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \hat{\mathbf{e}}E(x)e^{-i\Omega t}$$

dove \mathbf{e} è un versore perpendicolare all'asse delle x . Il campo elettrico $E(x)$ deve soddisfare l'equazione

$$\left[\frac{d^2}{dx^2} + \frac{n(x)^2 \Omega^2}{c^2} \right] E(x) = 0$$

e la velocità della luce nel mezzo è data da $\tilde{c} = c/n$ e dipende dal valore locale dell'indice di rifrazione. Le due equazioni risultano del tutto equivalenti se fissiamo la corrispondenza

$$\frac{2m}{\hbar^2} (E - V(x)) = \frac{n^2(x) \Omega^2}{c^2}$$

ovvero

$$n(x) = \frac{1}{\hbar\Omega} \sqrt{2mc^2(E - V(x))}$$

Per un'onda elettromagnetica una regione con $E > V(x)$ corrisponde ad un mezzo il cui indice di rifrazione è reale. Il suo comportamento è dunque del tipo e^{ikx} . Cosa succede invece nella regione dove $V(x) > E$? In questo caso l'equazione per le onde elettromagnetiche dà luogo a un valore puramente immaginario per l'indice di rifrazione, e la situazione è analoga a quella in cui si forma un'onda evanescente in un metallo dove $E(x)$ decade con una legge esponenziale.

Ne concludiamo che gli effetti di trasmissione, riflessione, effetto tunnel, onde evanescenti etc., che abbiamo incontrato nei paragrafi precedenti risolvendo l'equazione di Schrödinger sono matematicamente analoghi agli effetti previsti per la propagazione delle onde elettromagnetiche nei mezzi materiali e rappresentano una chiara manifestazione della natura ondulatoria della materia prevista dalla meccanica quantistica.

1.8 Oscillatore armonico unidimensionale

L'oscillatore armonico rappresenta un modello di fondamentale importanza sia in fisica classica che in meccanica quantistica. Ciò è dovuto alla semplicità delle soluzioni delle equazioni del moto ottenibili con il potenziale armonico e della rilevanza fisica dell'approssimazione armonica in moltissime situazioni fisiche, laddove si possono considerare oscillazioni di piccola ampiezza attorno a una configurazione di equilibrio.

Il potenziale armonico unidimensionale viene scritto usualmente nella forma

$$V_{ho} = \frac{1}{2} m \omega^2 x^2$$

dove ω è chiamata la frequenza dell'oscillatore. Ovviamente è possibile estendere il potenziale

armonico al caso bi- e tri- dimensionale, ma noi ci limiteremo qui a discutere il caso più semplice unidimensionale. Il problema quantistico risiede nel risolvere l'equazione di Schrödinger con l'Hamiltoniana

$$H = \frac{1}{2m}p^2 + \frac{1}{2}m\omega^2x^2$$

Per farlo, utilizzeremo un metodo algebrico grazie al quale è possibile calcolare gli autovallori dell'energia senza determinare esplicitamente la forma della funzione d'onda. Iniziamo scrivendo l'equazione di Schrödinger nella forma conveniente

$$\frac{1}{2m} [p^2 + (m\omega x)^2] \psi(x) = E\psi(x)$$

L'idea è quella di fattorizzare il termine nella parentesi quadra. Se fosse una somma di quadrati di numeri anziché di operatori sarebbe facile. Infatti $(u^2 + v^2) = (u - iv)(u + iv)$. Ma in questo caso stiamo parlando di *operatori* che non *commutano*. Consideriamo allora i seguenti operatori

$$a_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}} (\mp ip + m\omega x)$$

e calcoliamo il loro prodotto a_+a_- . Otteniamo:

$$\begin{aligned} (a_+a_-) &= \frac{1}{2\hbar m\omega} (-ip + m\omega x)(+ip + m\omega x) \\ &= \frac{1}{2\hbar m\omega} (p^2 + m^2\omega^2x^2 + im\omega(xp - px)) \end{aligned}$$

E' importante ora discutere il termine $(xp - px)$ che compare in questa equazione. Innanzitutto introduciamo la notazione generale del commutatore tra due operatori:

$$[A, B] \equiv AB - BA$$

Tale notazione sarà utilizzata sistematicamente nelle prossime lezioni. Conviene ora applicare l'operatore $[x, p] = xp - px$ ad un'arbitraria funzione $f(x)$. Ricordando che $p = -i\hbar d/dx$ si ottiene:

$$[x, p]f(x) = -i\hbar \left(x \frac{df(x)}{dx} - \frac{d}{dx} x f(x) \right) = i\hbar f(x)$$

In altri termini, il commutatore $[x, p]$ si comporta come la costante moltiplicativa $i\hbar$:

$$[x, p] = i\hbar$$

Si tratta di una relazione di commutazione fondamentale della meccanica quantistica la cui derivazione è indipendente dal problema dell'oscillatore armonico, ma la cui utilità è emersa ora per la prima volta. Infatti grazie alla relazione di commutazione possiamo scrivere l'Hamiltoniana dell'oscillatore armonico nella forma:

$$H = \hbar\omega \left(a_+a_- + \frac{1}{2} \right) \quad (1.7)$$

Utilizzando la relazione di commutazione tra x e p possiamo calcolare facilmente anche la relazione di commutazione tra a_- e a_+ . Si ha:

$$[a_-, a_+] = 1$$

Gli operatori a_{\pm} sono chiamati operatori di innalzamento e di abbassamento. E' a questo punto possibile dimostrare che se ψ è una funzione d'onda che soddisfa l'equazione di Schrödinger con autovalore E , allora $a_+\psi$ soddisfa la stessa equazione con energia $(E + \hbar\omega)$. Infatti, sfruttando la relazione di commutazione tra a_- e a_+ , si ha

$$\begin{aligned} \hbar\omega(a_+a_- + \frac{1}{2})(a_+\psi) &= \hbar\omega(a_+a_-a_+ + \frac{1}{2}a_+)\psi = \hbar\omega a_+(a_+a_- + 1 + \frac{1}{2})\psi = \\ &= a_+[H + \hbar\omega]\psi = (E + \hbar\omega)(a_+\psi) \end{aligned}$$

Alla stessa maniera possiamo dimostrare che $a_-\psi$ è soluzione con energia $E - \hbar\omega$. Dunque quanto abbiamo costruito sono due operatori in grado di fornirci nuove soluzioni del nostro problema con energie maggiori o minori con una differenza di energia pari a $\hbar\omega$, detto quanto di energia di oscillatore. A questo punto sorge però un problema: applicando ripetutamente l'operatore di abbassamento a_- potrei essere in grado di scendere a livelli di energia inferiori a 0, contraddicendo il teorema sul minimo dell'energia! Infatti il valore minimo dell'energia potenziale è uguale a 0 in questo caso. Deve quindi esistere uno stato ψ_0 raggiunto il quale non è più possibile scendere ulteriormente in energia e cioè per il quale si ha:

$$a_-\psi_0 = 0 \quad (1.8)$$

Questo stato è detto **ground state** o **stato fondamentale** dell'oscillatore armonico. L'energia dello stato fondamentale è calcolabile immediatamente. Infatti dall'espressione 1.7 per l'Hamiltoniana dell'oscillatore armonico e dalla proprietà 1.8 dello stato fondamentale si ottiene

$$H\psi_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega\psi_0$$

Nota che l'energia dello stato fondamentale non è uguale a zero come si avrebbe nel caso classico. Questo risultato è la conseguenza del principio di indeterminazione che non ci permette di mettere a zero contemporaneamente il termine cinetico e potenziale dell'energia. Il valore $E_0 = \hbar\omega/2$ è detto energia di punto zero ed è un effetto tipicamente quantistico.

La funzione d'onda dello stato fondamentale è calcolabile facilmente utilizzando la proprietà 1.8 e l'espressione di a_- in funzione di x e $p = -i\hbar d/dx$. Si ottiene quindi l'equazione differenziale

$$\frac{d\psi_0}{dx} = -\frac{m\omega}{\hbar}x\psi_0$$

che possiamo facilmente risolvere con il metodo di separazione delle variabili:

$$\int \frac{d\psi_0}{\psi_0} = -\frac{m\omega}{\hbar} \int x dx \implies \psi_0 = A_0 e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2} = A_0 e^{-\frac{1}{2a_{ho}^2}x^2}$$

dove abbiamo introdotto la cosiddetta lunghezza di oscillatore armonico definita da

$$a_{ho} = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$$

La costante moltiplicativa è ottenibile imponendo la normalizzazione alla funzione d'onda:

$$1 = A_0^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\frac{m\omega}{\hbar}x^2} = \sqrt{\frac{\pi\hbar}{m\omega}} \implies A_0 = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4}$$

Applicando l'operatore a_+ allo stato fondamentale si ottiene invece la funzione d'onda del primo stato eccitato dell'oscillatore armonico con energia $E = \frac{3}{2}\hbar\omega$:

$$\psi \propto x e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2}$$

Applicando ripetutamente l'operatore a_+ si possono ottenere tutte le altre soluzioni per le quali è possibile scrivere la seguente formula normalizzata:

$$\psi_n(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} H_n(\xi) e^{-\xi^2/2}$$

dove $\xi^2 = m\omega x^2/\hbar$ e $H_n(\xi)$ sono i cosiddetti polinomi di Hermite ($H_0 = 1$, $H_1 = 2\xi$). Le autofunzioni dell'oscillatore armonico sono autofunzioni della parità e hanno valori di parità di segno alternato:

$$\pi\psi_n(x) = \psi_n(-x) = (-1)^n \psi_n(x)$$

come si evince applicando consecutivamente l'operatore a_+ alle autofunzioni.

Capitolo 2

Spazi di Hilbert e formalismo di Dirac

2.1 Spazio delle funzioni d'onda

2.1.1 Lo spazio \mathcal{L}_2

Abbiamo già discusso a riguardo dell'interpretazione probabilistica della funzione d'onda $\psi(\mathbf{r}, t)$ di una particella: la quantità $|\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3r$ è proporzionale alla *probabilità* di trovare, ad un tempo t , la particella nel volume $d^3r = dx dy dz$ nel punto caratterizzato dalle coordinate fornite dal vettore \mathbf{r} . Di conseguenza, la probabilità di trovare la particella nello spazio è 1. Conviene pertanto scegliere la normalizzazione della funzione d'onda in modo da soddisfare la condizione

$$\int d^3r |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 = 1 \quad (2.1)$$

Siamo dunque interessati allo studio di funzioni a quadrato-sommabile che possono essere sempre ricondotte, tramite un fattore di normalizzazione, alla condizione (1). Lo spazio composto da queste funzioni è uno spazio di Hilbert, e viene denominato con $\mathcal{L}_2(\mathbb{C})$. Questo spazio vettoriale ha la caratteristica peculiare di essere uno spazio a dimensione infinita, il che comporta proprietà matematiche non banali. Si può immediatamente notare come \mathcal{L}_2 sia essenzialmente troppo vasto per le nostre esigenze: dato il significato attribuito al modulo quadro della funzione d'onda, le funzioni che davvero ci interessano devono infatti possedere proprietà di regolarità, ovvero devono essere definite su tutto lo spazio ed essere continue.

2.1.2 Proprietà di \mathcal{L}_2

Lo spazio \mathcal{L}_2 soddisfa tutte le proprietà di uno spazio euclideo complesso:

- i. *linearità*: $\lambda_1\psi_1 + \lambda_2\psi_2 \in \mathcal{L}_2 \quad \forall \psi_1, \psi_2 \in \mathcal{L}_2, \forall \lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{C}$
- ii. *prodotto scalare*: questo è definito come

$$(\varphi, \psi) = \int d^3r \varphi^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})$$

e ovviamente soddisfa le seguenti proprietà $\forall \varphi, \psi \in \mathcal{L}_2$ e $\forall \lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{C}$:

- $(\varphi, \psi) = (\psi, \varphi)^*$;
- $(\varphi, \lambda_1\psi_1 + \lambda_2\psi_2) = \lambda_1(\varphi, \psi_1) + \lambda_2(\varphi, \psi_2)$;
- $(\lambda_1\varphi_1 + \lambda_2\varphi_2, \psi) = \lambda_1^*(\varphi_1, \psi) + \lambda_2^*(\varphi_2, \psi)$;

dunque il prodotto scalare è lineare rispetto al secondo membro e anti-lineare rispetto al primo. Se $(\varphi, \psi) = 0$ diremo che $\varphi(\mathbf{r})$ e $\psi(\mathbf{r})$ sono **ortogonali**. Definiamo infine la **norma** di un vettore come:

$$\|\psi\|^2 \equiv (\psi, \psi) = \int d^3r |\psi(\mathbf{r})|^2$$

La norma è, per definizione, una quantità reale non negativa. Inoltre vale la proprietà $\|\psi\|^2 \equiv (\psi, \psi) = 0$ se e solo se $\varphi = 0$ (o differente da zero su un insieme a misura nulla). Vale inoltre la disuguaglianza di Schwartz

$$|(\varphi, \psi)| \leq \sqrt{(\varphi, \varphi)(\psi, \psi)}$$

La disuguaglianza di Schwartz è facilmente dimostrata partendo dalla disuguaglianza $\|(\varphi + \lambda\psi, \varphi + \lambda\psi)\| \geq 0$ e scegliendo $\lambda^* = -(\varphi, \psi)/(\psi, \psi)$.

2.1.3 Operatori lineari

Un **operatore lineare** A è un'applicazione che associa ad ogni elemento ψ di \mathcal{L}_2 un elemento $\psi' = A\psi$ pure appartenente a \mathcal{L}_2 e che soddisfa il criterio di linearità:

$$A(\lambda_1\psi_1 + \lambda_2\psi_2) = \lambda_1 A\psi_1 + \lambda_2 A\psi_2$$

Vediamo alcuni esempi importanti di operatori in meccanica quantistica:

- i. *operatore parità*: $\Pi\psi(x, y, z) := \psi(-x, -y, -z)$;
- ii. *operatore posizione*: $X\psi(x, y, z) = x\psi(x, y, z)$;
- iii. *operatore derivata*: $D_x\psi(x, y, z) := \frac{\partial\psi(x, y, z)}{\partial x}$.

Assegnati comunque due operatori A, B , il loro **prodotto** è definito come:

$$AB\psi = A(B\psi)$$

L'ordine con cui applichiamo gli operatori non è irrilevante in quanto in generale $AB \neq BA$. Di conseguenza, definiamo il **commutatore** di due operatori come l'operatore

$$[A, B] = AB - BA$$

Come esempio importante consideriamo il commutatore tra l'operatore posizione e l'operatore di derivata

$$\begin{aligned} [X, D_x]\psi(\mathbf{r}) &= (XD_x - D_xX)\psi(\mathbf{r}) = (XD_x)\psi(\mathbf{r}) - (D_xX)\psi(\mathbf{r}) = \\ &= x \frac{\partial\psi(\mathbf{r})}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x}(x\psi(\mathbf{r})) = x \frac{\partial\psi(\mathbf{r})}{\partial x} - x \frac{\partial\psi(\mathbf{r})}{\partial x} - \psi(\mathbf{r}) = -\psi(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

Di conseguenza

$$[X, D_x] = -1$$

Questa regola di commutazione coincide con la regola di commutazione $[x, p] = i\hbar$ già derivata nel capitolo sull'oscillatore armonico ($X \equiv x$ e $p = -i\hbar D_x$).

E'utile ricordare anche alcune regole di commutazione che valgono per ogni scelta di tre operatori A, B e C :

$$[A, BC] = B[A, C] + [A, B]C$$

e

$$[AB, C] = A[B, C] + [A, C]B$$

Tali regole seguono automaticamente dalla definizione del commutatore tra due operatori.

2.1.4 Basi ortonormali discrete

Consideriamo un set numerabile di funzioni di \mathcal{L}_2 , etichettate tramite un indice discreto i . L'insieme $\{u_i(\mathbf{r})\}_i$ è detto **ortonormale** se $\forall i, j$

$$(u_i, u_j) = \int_{\text{spazio}} d^3r u_i^*(\mathbf{r})u_j(\mathbf{r}) = \delta_{ij}$$

Diremo inoltre che $\{u_i(\mathbf{r})\}_i$ costituisce una **base** per lo spazio di Hilbert se ogni funzione $\psi(\mathbf{r}) \in \mathcal{L}_2$ può essere scritta in modo unico come combinazione lineare degli elementi di $\{u_i(\mathbf{r})\}_i$:

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_i c_i u_i(\mathbf{r})$$

Va notato che, rispetto ad analoghe combinazioni lineari ricavabili in spazi vettoriali a dimensione finita, questa somma contiene in generale un numero infinito di termini e che quindi è in generale necessario stabilire i criteri generali di convergenza. Può accadere, ad esempio, che una serie di funzioni normalizzabili converga a una funzione non normalizzabile. Se moltiplichiamo ambo i membri di questa relazione per $u_j^*(\mathbf{r})$ e integriamo su tutto lo spazio, otteniamo:

$$\int d^3r u_j^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = \int d^3r \sum_i c_i u_j^*(\mathbf{r})u_i(\mathbf{r}) = \sum_i c_i \int d^3r u_j^*(\mathbf{r})u_i(\mathbf{r}) = c_j$$

dove l'ultima equazione, nella quale abbiamo invertito l'indice di somma con l'integrale, richiede che la serie abbia una buona proprietà di convergenza. Possiamo quindi concludere che il coefficiente c_i dell'espansione coincide con il prodotto scalare tra la funzione u_i della base e la funzione ψ , come avviene negli spazi vettoriali a dimensione finita:

$$c_i = (u_i, \psi) = \int d^3r u_i^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})$$

Una volta fissata la base, dunque, è equivalente specificare la funzione d'onda o i coefficienti c_i rispetto alle funzioni della base. Diremo che c_i **rappresentano** $\psi(\mathbf{r})$ sulla base $\{u_i(\mathbf{r})\}_i$. Questa rappresentazione dei vettori di \mathcal{L}_2 ci permette di scrivere in maniera opportuna anche il prodotto scalare tra due funzioni d'onda generiche del nostro spazio. Consideriamo una base $\{u_i(\mathbf{r})\}_i$ e le due funzioni d'onda $\varphi(\mathbf{r}) = \sum_i b_i u_i(\mathbf{r})$ e $\psi(\mathbf{r}) = \sum_j c_j u_j(\mathbf{r})$. Abbiamo allora che

$$(\varphi, \psi) = \left(\sum_i b_i u_i(\mathbf{r}), \sum_j c_j u_j(\mathbf{r}) \right) = \sum_{i,j} b_i^* c_j (u_i, u_j) = \sum_i b_i^* c_i$$

e in particolare

$$(\psi, \psi) = \sum_i |c_i|^2$$

2.1.5 Relazione di chiusura o di completezza

In questa sezione vogliamo dimostrare che esiste una proprietà che un sistema ortonormale deve soddisfare nel caso in cui tale set costituisca una base. Tale proprietà rappresenta una condizione necessaria e sufficiente per caratterizzare la completezza di una base. Cominciamo considerando una base $\{u_i(\mathbf{r})\}_i$ con cui possiamo scrivere, per ogni funzione d'onda $\psi(\mathbf{r})$:

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{r}) &= \sum_i c_i u_i(\mathbf{r}) = \sum_i (u_i, \psi) u_i(\mathbf{r}) = \sum_i \left[\int d^3r' u_i^*(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') \right] u_i(\mathbf{r}) = \\ &= \int d^3r' \psi(\mathbf{r}') \left[\sum_i u_i^*(\mathbf{r}') u_i(\mathbf{r}) \right] \end{aligned}$$

dove abbiamo assunto di nuovo la possibilità di invertire l'indice di somma con l'integrale. Possiamo quindi concludere che la funzione $F(\mathbf{r}', \mathbf{r}) = \sum_i u_i^*(\mathbf{r}')u_i(\mathbf{r})$ ha la proprietà tale che, per ogni funzione $\psi(\mathbf{r})$, deve valere

$$\psi(\mathbf{r}) = \int d^3r' \psi(\mathbf{r}')F(\mathbf{r}', \mathbf{r})$$

Questa proprietà caratterizza la cosiddetta funzione δ di Dirac definita per l'appunto da

$$\psi(\mathbf{r}) = \int d^3r' \psi(\mathbf{r}')\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (2.2)$$

valida per ogni funzione ψ . Possiamo quindi concludere che un set completo ortonormale di funzioni della base deve soddisfare la relazione

$$\sum_i u_i^*(\mathbf{r}')u_i(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (2.3)$$

La relazione 2.3, soddisfatta da ogni base ortonormale, è chiamata relazione di chiusura o di completezza. Analogamente, procedendo in cammino inverso, possiamo dimostrare che ogni set di funzioni ortonormali che soddisfa la relazione di chiusura definisce una base, cioè può essere usato per rappresentare una qualsiasi funzione d'onda dello spazio di Hilbert.

2.1.6 La funzione Delta di Dirac

La **Delta di Dirac** in realtà non è una funzione, ma è piuttosto un funzionale, cioè un'applicazione che associa ad ogni funzione φ un numero complesso definito dal valore della funzione stessa in un punto fissato x_0 :

$$\delta_{x_0}[\varphi] = \int \delta(x - x_0)\varphi(x)dx = \varphi(x_0) \quad (2.4)$$

dove abbiamo considerato il caso unidimensionale. L'espressione $\int \delta(x - x_0)\varphi(x)dx$ che compare nell'equazione va intesa in senso formale, nel senso che non esiste una funzione δ regolare che renda matematicamente significativa la scrittura dell'integrando. Ogni qualvolta che comparirà la scrittura $\delta(x)$ intenderemo quindi il funzionale lineare rappresentato dalla Delta, che agisce sullo spazio delle funzioni continue in x_0 e che fornisce il risultato (2.4).

Vediamo ora alcune rappresentazioni del funzionale Delta di Dirac, limitandoci, per semplicità, al caso 1D. Nel caso 3D la delta di Dirac può essere sempre scritta come prodotto di tre funzioni Delta in 1D:

$$\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) = \delta(x - x_0)\delta(y - y_0)\delta(z - z_0)$$

Schematicamente parlando possiamo dire che la funzione Delta vale 0 dappertutto, tranne in un intervallo infinitesimo attorno a x_0 dove prende un valore infinito, in maniera tale che il suo integrale vale 1:

$$\int dx \delta(x - x_0) = 1$$

come si evince dalla sua definizione 2.2.

Rappresentazione a barriera Mostriamo che la funzione

$$\delta_\varepsilon(x) := \begin{cases} \frac{1}{\varepsilon} & -\frac{\varepsilon}{2} < x < \frac{\varepsilon}{2} \\ 0 & \text{altrove} \end{cases}$$

il cui integrale vale 1, tende, nel senso della convergenza debole delle distribuzioni, alla Delta di Dirac. Vogliamo dimostrare cioè che

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int dx \psi(x) \delta_\varepsilon(x) = \psi(0)$$

dove, per comodità, abbiamo assunto $x_0 = 0$. Infatti, consideriamo l'integrale

$$\int dx \psi(x) \delta_\varepsilon = \frac{1}{\varepsilon} \int_{-\varepsilon/2}^{\varepsilon/2} \psi(x) dx$$

Essendo la funzione ψ una funzione continua in prossimità di x_0 , nel limite $\varepsilon \rightarrow 0$ si ottiene il risultato richiesto.

Rappresentazione a derivata dello scalino Un'altra rappresentazione della funzione Delta di Dirac è data dalla derivata della funzione scalino. Consideriamo la funzione

$$\vartheta_\varepsilon(x) := \begin{cases} \frac{1}{\varepsilon}(x + \frac{\varepsilon}{2}) & -\frac{\varepsilon}{2} < x < \frac{\varepsilon}{2} \\ 0 & x < -\frac{\varepsilon}{2} \\ 1 & x > +\frac{\varepsilon}{2} \end{cases}$$

g questa funzione è continua e, nel limite $\varepsilon \rightarrow 0$, tende alla Theta di Heaviside $\vartheta(x)$ ($\vartheta(x) = 0$ se $x < 0$, e $\vartheta(x) = 1$ se $x > 0$). D'altra parte la derivata di $\vartheta_\varepsilon(x)$ coincide con la funzione $\delta_\varepsilon(x)$ definita sopra. Ne concludiamo quindi che nel limite $\varepsilon \rightarrow 0$ la funzione $d\vartheta_\varepsilon(x)/dx$ tende anch'essa alla Delta di Dirac. Equivalentemente, usando il liguaggio delle distribuzioni, possiamo scrivere:

$$\delta(x) = \frac{d\vartheta(x)}{dx}$$

Rappresentazione gaussiana Consideriamo ora la funzione

$$f_\varepsilon(x) = \frac{1}{\varepsilon\sqrt{\pi}} e^{-\frac{x^2}{\varepsilon^2}}$$

Anche questa funzione, per $\varepsilon \rightarrow 0$ tende alla Delta di Dirac. Infatti il suo integrale vale 1 e, quando consideriamo l'integrale $\int dx f_\varepsilon(x) \psi(x)$, nel limite $\varepsilon \rightarrow 0$ si ottiene di nuovo il valore della funzione continua $\psi(x)$ calcolata nel punto $x = 0$.

La rappresentazione gaussiana ha il grande vantaggio di rappresentare la funzione Delta come limite di una funzione analitica (per l'appunto la funzione gaussiana) proprietà estremamente utile nel calcolo degli integrali.

Rappresentazione a onde piane La Delta di Dirac può essere rappresentata formalmente dal seguente integrale

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dk e^{ikx} \quad (2.5)$$

L'integrale, come è scritto nell'equazione, è tuttavia mal definito, riflettendo il fatto che in effetti $\delta(x)$ non è una funzione, ma un funzionale. Se introduciamo la seguente serie di integrali ben definiti per ogni valore di x

$$\delta_\varepsilon(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dk e^{-k^2\varepsilon^2/4} e^{ikx} = \frac{1}{\sqrt{\pi\varepsilon}} e^{-x^2/\varepsilon^2}$$

riconosciamo immediatamente nel termine di destra la rappresentazione gaussiana δ_ε introdotta nel paragrafo precedente che tende alla Delta di Dirac nel limite $\varepsilon \rightarrow 0$. Nello stesso limite l'integrando tende alla funzione onda piana e l'integrale quindi coincide formalmente con l'espressione (2.5).

La rappresentazione ad onde piane permette, ad esempio, di calcolare alcune proprietà importanti delle trasformate di Fourier. Definiamo la TF nello spazio dei momenti della funzione $\psi(x)$ mediante la relazione

$$\bar{\psi}(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int dx e^{ipx/\hbar} \psi(x)$$

E' immediato dimostrare che vale la relazione simmetrica

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int dp e^{-ipx/\hbar} \bar{\psi}(p)$$

per l'anti-trasformata. Infatti, inserendo la prima equazione nella seconda si ha:

$$\psi(x) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int \int dx' dp e^{-ip(x-x')/\hbar} \psi(x') = \psi(x)$$

dove, nell'ultimo passaggio, abbiamo utilizzato la scrittura (2.5) per la Delta di Dirac.

2.1.7 Basi continue

Generalizzando quanto discusso a riguardo delle basi ortonormali discrete, è possibile introdurre delle **basi ortonormali continue**, ovvero insiemi di funzioni $u_\alpha(x)$ della coordinata spaziale x , etichettate attraverso un indice continuo α . Si dice che queste funzioni continue forniscono una base se ogni funzione d'onda è esprimibile come combinazione lineare "continua" delle $u_\alpha(x)$:

$$\psi(x) = \int d\alpha \bar{\psi}(\alpha) u_\alpha(x) \quad (2.6)$$

Consideriamo, come esempio, il caso in cui le funzioni $u_\alpha(x)$ coincidano con le onde piane dove il numero quantico α coincide con la quantità di moto della particella:

$$u_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-i\frac{p}{\hbar}x}$$

e dove il fattore $1/\sqrt{2\pi\hbar}$ è stato introdotto al fine di assicurare certe proprietà della base che andiamo a discutere ora. Se consideriamo il prodotto scalare tra due funzioni $u_p(x)$ e $u_{p'}(x)$ otteniamo

$$(u_p, u_{p'}) = \int dx u_p^*(x) u_{p'}(x) = \delta(p - p')$$

dove abbiamo sfruttato, nel calcolo dell'integrale, la definizione della delta di Dirac, scritta nella rappresentazione ad onde piane. Questo risultato presenta una naturale analogia con il prodotto scalare tra due elementi di una base discreta:

$$(u_i, u_j) = \int dx u_i^*(x) u_j(x) = \delta_{ij}$$

dove la funzione delta qui coincide con la delta di Kronecker e vale 1 se $i = j$ e 0 se $i \neq j$. Partendo dalle funzioni $u_p(x)$ possiamo anche calcolare l'integrale

$$\int dp u_p^*(x) u_p(x') = \delta(x - x')$$

che fornisce la relazione di completezza nel caso di una base continua. In questo caso la relazione fornisce lo stesso risultato (la delta di Dirac) come nel caso di una base discreta.

In generale definiamo una base continua come l'insieme di funzioni $u_\alpha(x)$ per cui valgono le regole di ortogonalità e di completezza nella forma

$$(u_\alpha, u_{\alpha'}) = \int dx u_\alpha^*(x) u_{\alpha'}(x) = \delta(\alpha - \alpha')$$

e

$$\int d\alpha u_\alpha^*(x) u_\alpha(x') = \delta(x - x')$$

Un altro esempio importante di base continua, oltre alle onde piane, è fornito dalla scelta

$$u_{x_0}(x) = \delta(x - x_0)$$

che caratterizza le funzioni d'onda localizzate in un punto x_0 dello spazio.

2.2 Formalismo di Dirac

Indichiamo con $|\psi\rangle$ un generico elemento dello spazio di Hilbert. Ad esempio associamo ad ogni funzione d'onda $\psi(x)$ cioè ad ogni stato fisico del sistema il vettore $|\psi\rangle$. Lo stato $|\psi\rangle$ non dipende più dalla variabile x . E' semplicemente un elemento dello spazio di Hilbert. Questa astrazione è simile a quella che si fa nello spazio fisico dove un punto dello spazio può essere rappresentato dalle sue coordinate, ma è un concetto più generale e al tempo stesso più astratto, indipendente dalla rappresentazione che se ne fa scegliendo un sistema di coordinate.

Ad ogni coppia di stati $|\phi\rangle$ e $|\psi\rangle$ associamo un numero complesso $(|\phi\rangle, |\psi\rangle)$ che soddisfa le regole del prodotto scalare. Scriviamo formalmente:

$$(|\phi\rangle, |\psi\rangle) \equiv \langle \phi | \psi \rangle$$

e introduciamo la notazione di "bra" per indicare uno stato nella forma $\langle \phi |$ e la notazione di "ket" per indicare uno stato nella forma $|\psi\rangle$. Questa notazione segue dalla parola inglese "bracket" (parentesi). Per quanto abbiamo detto ad ogni ket $|\phi\rangle$ corrisponde un bra $\langle \phi |$.

La relazione di prodotto scalare introdotta sopra soddisfa il principio di linearità, quando viene considerata una combinazione lineare di ket e di antilinearità quando consideriamo una combinazione lineare di bra. Illustriamo ad esempio la proprietà di antilinearità:

$$(\lambda_1 |\phi_1\rangle + \lambda_2 |\phi_2\rangle, |\psi\rangle) = \lambda_1^* \langle \phi_1 | \psi \rangle + \lambda_2^* \langle \phi_2 | \psi \rangle = [\lambda_1^* \langle \phi_1 | + \lambda_2^* \langle \phi_2 |] \psi \rangle$$

Altre proprietà che seguono dal prodotto scalare sono: $\langle \phi | \psi \rangle^* = \langle \psi | \phi \rangle$ e $\langle \psi | \psi \rangle \geq 0$.

Prima di continuare nello sviluppo del formalismo di Dirac è opportuno ricordare che non vi è corrispondenza biunivoca tra gli stati fisici e gli elementi dello spazio di Hilbert. Infatti se moltiplichiamo il nostro vettore $|\psi\rangle$ (o equivalentemente la funzione d'onda corrispondente $\psi(x)$) per un fattore moltiplicativo, cambiamo il vettore dello spazio di Hilbert, ma non cambiamo lo stato fisico.

2.3 Operatori lineari nel formalismo di Dirac

Come si è detto, un **operatore lineare** tra spazi di Hilbert è un'applicazione lineare $\hat{A} : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$ (utilizzeremo di norma il "cappello" per denotare un operatore nella notazione di Dirac). Per linearità la seguente proprietà è ovviamente soddisfatta:

$$\hat{A}(\lambda_1|\psi_1\rangle + \lambda_2|\psi_2\rangle) = \lambda_1\hat{A}|\psi_1\rangle + \lambda_2\hat{A}|\psi_2\rangle$$

Sempre utilizzando il formalismo di Dirac possiamo definire il prodotto di due operatori:

$$\hat{A}\hat{B}|\psi\rangle \equiv \hat{A}(\hat{B}|\psi\rangle)$$

e la conseguente definizione di commutatore $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$.

Possiamo introdurre l'elemento di matrice dell'operatore \hat{A} tra due vettori dello spazio di Hilbert nella forma

$$\langle\phi|\hat{A}|\psi\rangle \equiv \langle\phi|(\hat{A}|\psi\rangle)$$

corrispondente a un numero complesso che dipende linearmente da $|\psi\rangle$ e antilinearmente da $\langle\phi|$. Il formalismo di Dirac permette di scrivere gli operatori che agiscono sullo spazio di Hilbert in termini di bra e ket. Ad esempio $\hat{A} = |\psi\rangle\langle\phi|$ è un operatore che, applicato su un generico stato $|\chi\rangle$, fornisce lo stato $|\psi\rangle$ moltiplicato per il prodotto scalare tra $\langle\phi|$ e $|\chi\rangle$:

$$\hat{A}|\chi\rangle = (|\psi\rangle\langle\phi|)|\chi\rangle = |\psi\rangle\langle\phi|\chi\rangle$$

E' importante prestare attenzione all'ordine di scrittura dei bra e dei ket. Abbiamo dunque:

- i. $|\phi\rangle$ è uno stato
- ii. $\langle\psi|\phi\rangle$ è un numero complesso
- iii. $|\psi\rangle\langle\phi|$ è un operatore.

Andiamo adesso ad analizzare alcuni esempi importanti di operatori definiti nel formalismo di Dirac.

2.3.1 L'operatore proiezione

Consideriamo un generico stato del sistema caratterizzato dal vettore $|\psi\rangle$ normalizzato a 1 ($\langle\psi|\psi\rangle = 1$) e definiamo l'operatore

$$\hat{P} := |\psi\rangle\langle\psi|$$

Questo operatore definisce l'**operatore di proiezione sullo stato** $|\psi\rangle$. Osserviamo infatti che:

$$\hat{P}|\phi\rangle = |\psi\rangle\langle\psi|\phi\rangle$$

e questo motiva il termine "proiezione", in quanto stiamo proiettando (attraverso il prodotto scalare) lo stato $|\phi\rangle$ sullo stato $|\psi\rangle$. La seguente proprietà risulta verificata:

$$\hat{P}^2 = \hat{P} \tag{2.7}$$

infatti

$$\hat{P}^2|\phi\rangle = \hat{P}\hat{P}|\phi\rangle = \hat{P}|\psi\rangle\langle\psi|\phi\rangle = |\psi\rangle\langle\psi|\psi\rangle\langle\psi|\phi\rangle = |\psi\rangle\langle\psi|\phi\rangle = \hat{P}|\phi\rangle$$

La proprietà appena dimostrata per l'operatore di proiezione sullo stato $|\psi\rangle$ ci permette di generalizzare la definizione di operatore di proiezione. Un operatore che agisce sugli stati dello spazio di Hilbert si dice di proiezione se soddisfa la condizione (2.7). Consideriamo allora il seguente operatore:

$$\hat{P}_q = \sum_{i=1}^q |\psi_i\rangle\langle\psi_i|$$

dove $\langle\psi_i|\psi_j\rangle = \delta_{ij}$. Verifichiamo che questo è un operatore di proiezione:

$$\hat{P}_q^2 = \hat{P}_q\hat{P}_q = \sum_{i=1}^q \sum_{j=1}^q |\psi_i\rangle\langle\psi_i|\psi_j\rangle\langle\psi_j| = \sum_{i=1}^q \sum_{j=1}^q \delta_{ij}|\psi_i\rangle\langle\psi_j| = \hat{P}_q$$

cvd. L'operatore \hat{P}_q rappresenta l'operatore di proiezione sullo spazio q -dimensionale generato dagli stati ortonormali $|\psi_i\rangle$.

2.3.2 Relazione di completezza

Sappiamo che, una volta nota una base ortonormale completa dello spazio di Hilbert $\{|u_i\rangle\}$, ogni stato $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ può essere espresso come combinazione lineare degli $|u_i\rangle$:

$$|\psi\rangle = \sum_i c_i |u_i\rangle$$

Se moltiplichiamo ambi i membri per $\langle u_j|$, otteniamo:

$$\langle u_j|\psi\rangle = \sum_i c_i \langle u_j|u_i\rangle = c_j$$

Questa osservazione conduce direttamente ad una traduzione della relazione di completezza nel formalismo di Dirac. Infatti, se un sistema ortonormale $\{|u_i\rangle\}$ è completo si ha:

$$\hat{\mathbf{1}}|\psi\rangle = |\psi\rangle = \sum_i \langle u_i|\psi\rangle |u_i\rangle = \sum_i |u_i\rangle\langle u_i|\psi\rangle$$

da cui possiamo dedurre la seguente identità operatoriale.

$$\sum_i |u_i\rangle\langle u_i| = \hat{\mathbf{1}}$$

da cui si evince che anche l'operatore identità è un operatore di proiezione. In questo caso l'operatore $\hat{\mathbf{1}}$ proietta lo spazio di Hilbert in se stesso.

Nel caso di basi continue si può scrivere la seguente identità:

$$\int d\alpha |\alpha\rangle\langle\alpha| = \hat{\mathbf{1}}$$

dove α può corrispondere, ad esempio, allo stato $|p\rangle = |u_p(x)\rangle$, dove $u_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ipx/\hbar}$. Verifichiamo la relazione di completezza in maniera esplicita, verificando cioè che

$$\int dp |p\rangle\langle p|\psi\rangle = |\psi\rangle$$

Per farlo, moltiplichiamo il primo membro per $\langle x|$ cioè per lo stato la cui funzione d'onda $u_x(x')$ è data da $\delta(x' - x)$. Ne segue che il prodotto scalare $\langle x|p\rangle$ coincide con la funzione d'onda $u_p(x)$. Si ha quindi

$$\int dp \langle x|p\rangle \langle p|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int dp e^{ipx/\hbar} \langle p|\psi\rangle$$

Ora osserviamo che

$$\langle p|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int e^{-ipx/\hbar} \psi(x) dx = \bar{\psi}(p)$$

Di conseguenza:

$$\int dp \langle x|p\rangle \langle p|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int dp e^{ipx/\hbar} \bar{\psi}(p) = \psi(x)$$

poichè questo integrale rappresenta esattamente la trasformata di Fourier di $\bar{\psi}(p)$. D'altra parte, è vero anche che $\langle x|\psi\rangle = \psi(x)$, e di conseguenza l'uguaglianza è dimostrata.

2.3.3 Operatori aggiunti e autoaggiunti

In generale, un operatore \hat{A} è univocamente assegnato una volta che per ogni $|\psi\rangle$ risulti noto il vettore $|\chi\rangle = \hat{A}|\psi\rangle$. D'altra parte lo stato $|\chi\rangle$ è completamente determinato se è noto il prodotto scalare $\langle \phi|\chi\rangle$ dove $|\phi\rangle$ è un generico stato dello spazio di Hilbert. Ne concludiamo quindi che l'operatore \hat{A} è univocamente determinato a partire dalla conoscenza degli elementi di matrice

$$\langle \phi|\hat{A}|\psi\rangle \equiv \langle \phi|\psi'\rangle, \quad (2.8)$$

dove $|\psi'\rangle = \hat{A}|\psi\rangle$, tra una generica coppia di stati dello spazio di Hilbert. Definiamo l'**operatore aggiunto** \hat{A}^\dagger di \hat{A} come quell'operatore tale che:

$$\langle \psi|\hat{A}^\dagger|\phi\rangle = \langle \phi|\hat{A}|\psi\rangle^* \quad (2.9)$$

per ogni coppia di stati $\langle \psi|$ e $|\phi\rangle$. Quest'ultima equazione sta a significare che il bra corrispondente al ket $\hat{A}|\psi\rangle$ è $\langle \psi|\hat{A}^\dagger$. In generale si ha:

$$\hat{A}^\dagger \neq \hat{A}$$

Definiamo un **operatore autoaggiunto** come un operatore che coincide con il proprio aggiunto, cioè se $\hat{A}^\dagger = \hat{A}$. Vediamo ora alcuni esempi di operatori aggiunti:

- i. **Operatore derivata:** $\frac{\hat{d}}{dx} : \psi(x) \mapsto \frac{d\psi(x)}{dx}$. Ricordando la definizione di prodotto scalare su uno spazio di Hilbert, e supponendo che le funzioni d'onda in gioco siano normalizzabili, e quindi che $\phi(x), \psi(x) \xrightarrow{x \rightarrow \pm\infty} 0$, si ha che l'aggiunto dell'operatore di derivata soddisfa la condizione

$$\begin{aligned} \langle \psi|\hat{A}^\dagger|\phi\rangle &= \langle \psi|\left(\frac{\hat{d}}{dx}\right)^\dagger|\phi\rangle = \langle \phi|\frac{\hat{d}}{dx}|\psi\rangle^* = \left(\int dx \phi^*(x) \frac{d\psi(x)}{dx}\right)^* = \int dx \phi(x) \frac{d\psi^*(x)}{dx} \\ &= \phi(x)\psi^*(x)|_{-\infty}^{+\infty} - \int dx \psi^*(x) \frac{d\phi(x)}{dx} = - \int dx \psi^*(x) \frac{d\phi(x)}{dx} = -\langle \psi|\left(\frac{\hat{d}}{dx}\right)|\phi\rangle \end{aligned}$$

Quindi possiamo identificare l'aggiunto di \hat{A} come l'operatore

$$\hat{A}^\dagger = -\frac{\hat{d}}{dx}$$

che risulta di segno opposto all'operatore derivata. Osserviamo che, dal conto appena svolto, risulta che l'operatore $-i\hbar\frac{d}{dx}$, che coincide con l'operatore quantità di moto, già definito nei capitoli precedenti, è uguale al suo aggiunto, grazie alla presenza della i nella sua definizione, e quindi è un operatore autoaggiunto. Altri operatori che abbiamo incontrato sono gli operatori di crescita e decrescita dell'oscillatore armonico. Questi sono combinazioni lineari dell'operatore posizione e dell'operatore quantità di moto. Siccome l'operatore quantità di moto compare moltiplicato per il coefficiente immaginario i , ne risulta che questi operatori non sono autoaggiunti e che vale la relazione $a_+^\dagger = a_-$ e $a_-^\dagger = a_+$. Dal punto di vista fisico i due operatori a_\pm sono profondamente diversi fra di loro e sono uno l'aggiunto dell'altro.

- ii. $\hat{A} = |u\rangle\langle v|$. Osserviamo innanzitutto che \hat{A} non è un operatore di proiezione, se $|u\rangle \neq |v\rangle$. Infatti:

$$\hat{A}^2|\psi\rangle = \hat{A}\hat{A}|\psi\rangle = \hat{A}|u\rangle\langle v|\psi\rangle = |u\rangle\langle v|u\rangle\langle v|\psi\rangle \neq |u\rangle\langle v|\psi\rangle$$

Ricaviamo allora l'aggiunto di \hat{A} :

$$\langle\psi|\hat{A}^\dagger|\phi\rangle = \langle\phi|\hat{A}|\psi\rangle^* = (\langle\phi|u\rangle\langle v|\psi\rangle)^* = \langle u|\phi\rangle\langle\psi|v\rangle = \langle\psi|v\rangle\langle u|\phi\rangle$$

Quindi concludiamo che

$$\hat{A}^\dagger = |v\rangle\langle u| \neq \hat{A}$$

Anche in questo caso osserviamo che, se $|u\rangle = |v\rangle$, allora \hat{A} , che diventa un operatore di proiezione, è autoaggiunto.

Verifichiamo ora le seguenti proprietà elementari degli operatori aggiunti:

- i. $\langle\psi|(\hat{A}^\dagger)^\dagger|\phi\rangle = \langle\phi|\hat{A}|\psi\rangle^* = \langle\psi|\hat{A}|\phi\rangle \Rightarrow (\hat{A}^\dagger)^\dagger = \hat{A}$
- ii. $(\lambda\hat{A})^\dagger = \lambda^*\hat{A}^\dagger$
- iii. $\langle\psi|(\hat{A}\hat{B})^\dagger|\phi\rangle = \langle\phi|\hat{A}\hat{B}|\psi\rangle^* = \sum_i\langle\phi|\hat{A}|u_i\rangle\langle u_i|\hat{B}|\psi\rangle^* = \sum_i\langle\psi|\hat{B}^\dagger|u_i\rangle\langle u_i|\hat{A}^\dagger|\phi\rangle = \langle\psi|\hat{B}^\dagger\hat{A}^\dagger|\phi\rangle$, dove abbiamo fatto uso della relazione di completezza e della definizione dell'operatore aggiunto. Da questa proprietà concludiamo l'importante relazione $(\hat{A}\hat{B})^\dagger = \hat{B}^\dagger\hat{A}^\dagger$ che stabilisce che l'aggiunto di un prodotto di due operatori è dato dal prodotto in ordine invertito degli aggiunti degli operatori stessi. In particolare ne segue che l'aggiunto del commutatore di due operatori ubbidisce alla relazione

$$[\hat{A}, \hat{B}]^\dagger = (\hat{A}\hat{B})^\dagger - (\hat{B}\hat{A})^\dagger = \hat{B}^\dagger\hat{A}^\dagger - \hat{A}^\dagger\hat{B}^\dagger = -[\hat{A}^\dagger, \hat{B}^\dagger]$$

2.3.4 Autostati e autovalori

Sia \hat{A} un operatore lineare che opera all'interno dello spazio di Hilbert. Se sussiste la condizione

$$\hat{A}|\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle$$

si dice che $|\psi\rangle$ è **autostato** di \hat{A} e che λ è l'**autovalore** corrispondente. Se l'autospazio generato dagli autostati di \hat{A} con autovalore λ ha dimensione 1, diremo che l'autovalore è **non degenere**, mentre risulterà **degenere** nel caso in cui la dimensione risulti maggiore di 1.

Vediamo un esempio di calcolo di autovalori considerando l'operatore di proiezione sullo stato $|\psi\rangle$: $\hat{P} = |\psi\rangle\langle\psi|$, con $|\psi\rangle$ normalizzato a 1. Osserviamo che:

$$\hat{P}|\phi\rangle = \lambda|\phi\rangle = |\psi\rangle\langle\psi|\phi\rangle$$

dunque possiamo avere due situazioni possibili:

- se $|\phi\rangle = \text{cost} |\psi\rangle$ si ha: $\lambda \text{cost} |\psi\rangle = \text{cost} |\psi\rangle \langle \psi | \psi \rangle \Rightarrow \lambda = \langle \psi | \psi \rangle = 1$. In questo caso l'autospazio ha dimensione 1, e dunque $\lambda = 1$ è un autovalore non degenere;
- se $\langle \psi | \phi \rangle = 0$ si ha $\lambda = 0$ e dunque l'autospazio relativo all'autovalore λ coincide con lo spazio dei vettori ortogonali a $|\psi\rangle$, quindi ha dimensione infinita e λ è degenere.

Per risolvere il problema agli autovalori può essere conveniente riscrivere l'equazione utilizzando una base ortonormale $|u_i\rangle$. Moltiplicando l'equazione agli autovalori per il bra $\langle u_i |$ si ottiene:

$$\langle u_i | A | \phi \rangle = \lambda \langle u_i | \phi \rangle$$

e ricordando che $|\phi\rangle = \sum_j c_j |u_j\rangle$ con $c_j = \langle u_j | \phi \rangle$ si ottiene la seguente equazione agli autovalori in forma matriciale

$$\sum_j A_{i,j} c_j = \lambda c_i$$

con $A_{i,j} = \langle u_i | A | u_j \rangle$. La dimensione della matrice è infinita, ma la scrittura si presta naturalmente al calcolo degli autovalori scegliendo inizialmente uno spazio di dimensione finita e poi aumentando la dimensione fino ad ottenere convergenza nel valore degli autovalori.

2.3.5 Autovalori di operatori autoaggiunti

Possiamo dimostrare che gli autovalori di un operatore autoaggiunto sono necessariamente reali. Infatti, ricordando la definizione dell'operatore aggiunto, e supponendo che $\hat{A}|\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle$ si ha:

$$\langle \psi | \hat{A}^\dagger | \psi \rangle^* = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \lambda \langle \psi | \psi \rangle$$

D'altra parte, siccome $\hat{A} = \hat{A}^\dagger$, si ha $\langle \psi | \hat{A}^\dagger | \psi \rangle^* = \lambda^* \langle \psi | \psi \rangle$ da cui $\lambda = \lambda^*$. Infine, osserviamo che autostati di operatori autoaggiunti corrispondenti ad autovalori differenti sono ortogonali. Infatti, consideriamo due autostati dell'operatore \hat{A} tali che $\hat{A}|\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle$ e $\hat{A}|\phi\rangle = \mu|\phi\rangle$, con $\lambda \neq \mu$. Abbiamo che $\langle \psi | \hat{A} | \phi \rangle = \mu \langle \psi | \phi \rangle$. Prendendo il complesso coniugato e sfruttando il fatto che l'operatore è autoaggiunto si ottiene immediatamente la relazione

$$\lambda \langle \phi | \psi \rangle = \mu \langle \phi | \psi \rangle$$

e siccome deve valere per ipotesi $\lambda \neq \mu$ allora dev'essere necessariamente $\langle \psi | \phi \rangle = 0$.

2.3.6 Definizione di osservabile

Chiameremo **osservabili** le grandezze che possono essere misurate su un sistema. Per una singola particella le osservabili sono rappresentate in generale, da una funzione $f(p, q)$. In meccanica quantistica le osservabili sono rappresentate da operatori che godono di proprietà particolari come vedremo fra poco. Se \hat{A} è un'osservabile e a_1, \dots, a_n sono i possibili risultati delle misure di \hat{A} sul sistema, chiameremo il numero reale a_i un **autovalore** dell'osservabile. In generale, se si misura l'osservabile \hat{A} sul sistema nello stato $|\psi\rangle$, il risultato della misura non sarà determinato a priori, ma si potrà trovare un qualsiasi autovalore a_i con una certa **probabilità** P_i , che dipende dallo stato su cui effettuiamo la misura. Cioè, se si effettua molte volte la misura dell'osservabile sul sistema preparato nello stesso stato si otterranno diversi risultati con frequenze proporzionali alla probabilità. Quegli stati in cui, invece, il risultato della misura è determinato a priori vengono detti **autostati**, e conseguentemente un autostato **corrispondente all'autovalore** a_i è uno stato per il quale il risultato delle misure di \hat{A} è sempre a_i : per esso quindi $P_i = 1$ e se $j \neq i$ allora $P_j = 0$.

Nella teoria quantistica, un'osservabile è rappresentata da un operatore autoaggiunto i cui

autostati possono essere scelti in maniera tale da formare una base ortonormale dello spazio di Hilbert. Il concetto di osservabile può essere esteso, in senso lato, anche a operatori i cui autostati formino una base continua. Questo è il caso, per esempio, dell'operatore quantità di moto: $\hat{p}_x e^{ip_x x/\hbar} = p_x e^{ip_x x/\hbar}$ i cui autostati corrispondono a onde piane $e^{ip_x x/\hbar}$, nonché l'operatore posizione $\hat{x}\delta(x-x_0) = x_0\delta(x-x_0)$ i cui autostati corrispondono alle delte di Dirac $\delta(x-x_0)$. Vediamo ora alcune proprietà importanti delle osservabili:

- i. Se due osservabili \hat{A} e \hat{B} commutano, ovvero $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$, allora se $\hat{A}|\psi\rangle = a|\psi\rangle$ si ha che lo stato $\hat{B}|\psi\rangle$ è anch'esso autostato di \hat{A} con lo stesso autovalore a .

Dimostrazione: E' vero che $\hat{B}\hat{A}|\psi\rangle = \hat{A}\hat{B}|\psi\rangle = \hat{A}(\hat{B}|\psi\rangle)$. D'altra parte $\hat{B}(\hat{A}|\psi\rangle) = a\hat{B}|\psi\rangle$ e dunque $\hat{A}(\hat{B}|\psi\rangle) = a(\hat{B}|\psi\rangle)$.

- ii. Se due osservabili \hat{A}, \hat{B} commutano e $|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle$ sono due autostati di \hat{A} con autovalori μ_1, μ_2 distinti, allora $\langle\psi_1|\hat{B}|\psi_2\rangle = 0$.

Dimostrazione: $0 = \langle\psi_1|[\hat{A}, \hat{B}]|\psi_2\rangle = \langle\psi_1|\hat{A}\hat{B}|\psi_2\rangle - \langle\psi_1|\hat{B}\hat{A}|\psi_2\rangle = \mu_1\langle\psi_1|\hat{B}|\psi_2\rangle - \mu_2\langle\psi_1|\hat{B}|\psi_2\rangle = (\mu_1 - \mu_2)\langle\psi_1|\hat{B}|\psi_2\rangle \Rightarrow \langle\psi_1|\hat{B}|\psi_2\rangle = 0$.

Concentriamoci adesso sulla questione della compatibilità tra osservabili differenti. In fisica classica, diamo sempre per scontato che, fissato lo stato di un sistema, ogni osservabile ammetta un preciso valore su quello stato. In meccanica quantistica non è così: se \hat{A} è un'osservabile, soltanto se $|\psi\rangle$ rappresenta un autostato di \hat{A} ha senso parlare del *valore* dell'osservabile su $|\psi\rangle$ (che coincide con l'autovalore corrispondente). Se $|\psi\rangle$ non è autostato, potremo parlare solamente di valore medio di \hat{A} su $|\psi\rangle$ o della probabilità che la misura dell'osservabile conduca ad un certo risultato. Se poi abbiamo due osservabili \hat{A} e \hat{B} con $|\psi\rangle$ autovettore di \hat{A} , allora è ovvio che l'osservabile \hat{A} ha un valore ben definito su $|\psi\rangle$, mentre non è affatto detto che lo stesso valga per \hat{B} . Se però accade che sia \hat{A} che \hat{B} ammettano simultaneamente un valore determinato su uno stato $|\psi\rangle$, allora questo stato sarà **autovettore condiviso** di \hat{A} e \hat{B} . Più in generale diremo che due osservabili sono **compatibili** se ammettono un sistema completo di autovettori comuni. Dimostriamo allora il seguente teorema:

Teorema 2.3.1. *Due osservabili \hat{A} e \hat{B} sono compatibili se e solo se $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$.*

Supponiamo che $[A, B] = 0$ e scegliamo una base dell'osservabile A : $\hat{A}|\varphi_n^i\rangle = a_n|\varphi_n^i\rangle$ con $a_n \neq a_{n'}$ se $n \neq n'$. L'indice i corre nel sottospazio con autovalore a_n che in generale è degenere. Sappiamo dal teorema *ii.* che \hat{B} non connette sottospazi con $a_n \neq a_{n'}$. Nella base $|\varphi_n^i\rangle$ l'osservabile \hat{A} è diagonale mentre l'osservabile \hat{B} è diagonale a blocchi (vedi figura). Se l'autovalore a_n è non degenere il sottospazio spazio $|\varphi_n^i\rangle$ ha $dim=1$ e anche la matrice \hat{B} è diagonale. Se a_n è degenere \hat{B} non è in generale diagonale. All'interno del sottospazio $|\varphi_n^i\rangle$ l'operatore \hat{A} si comporta come l'operatore identità moltiplicato per a_n ed è quindi diagonale anche se cambiamo la base all'interno del sottospazio. Nello stesso sottospazio l'operatore \hat{B} è autoaggiunto e quindi diagonalizzabile. Nella nuova base, da scegliersi opportunamente per ciascuno sottospazio, gli stati sono autostati contemporaneamente di \hat{A} e \hat{B} . Ripetendo la stessa procedura su tutti i sottospazi concludiamo che esiste una base dell'intero spazio di Hilbert di autostati sia di \hat{A} che di \hat{B} . Analogamente è possibile dimostrare l'implicazione opposta. Cioè se esiste una base comune allora i due operatori commutano. Per questo basta dimostrare che l'operatore $[\hat{A}, \hat{B}]$, applicato a qualsiasi stato del sistema dà 0. Ciò segue immediatamente scrivendo lo stato in questione come combinazione lineare degli stati della base comune e notando che per ognuno di essi si ha $[\hat{A}, \hat{B}]|\varphi_n^i\rangle = 0$.

2.3.7 Insieme completo di osservabili che commutano

E' costituito da un insieme di osservabili che commutano tra di loro e tale che assegnare i rispettivi autovalori a_n, b_n etc. determina in maniera univoca l'autostato in comune. Con-

sideriamo il caso discusso nel paragrafo precedente. Se dopo la diagonalizzazione di \hat{B} nei sottospazi $|\varphi_n^i\rangle$ risulta che non vi è più di uno stato con gli stessi autovalori di \hat{A} e di \hat{B} , allora l'insieme dei due operatori si dice completo. Nel caso contrario dovremo cercare un terzo operatore che commuta sia con \hat{A} che con \hat{B} e che permetta di rimuovere la degenerazione residua. Se neanche con tre operatori questo non è possibile dovremo cercare un quarto operatore e così via. In generale il numero di osservabili necessario per creare un insieme completo di osservabili che commutano non è mai grande.

$$A = \begin{pmatrix} a_1 & 0 & \cdots & & & & \cdots & 0 \\ 0 & \ddots & 0 & \cdots & & & & \vdots \\ \vdots & 0 & a_1 & 0 & \cdots & & & \\ & \vdots & 0 & a_2 & 0 & \cdots & & \\ & & \vdots & 0 & a_2 & 0 & \cdots & \\ & & & \vdots & 0 & a_3 & 0 & \cdots \\ & & & & \vdots & 0 & \ddots & 0 & \vdots \\ & & & & & \vdots & 0 & \ddots & 0 \\ 0 & \cdots & & & & & \cdots & 0 \end{pmatrix}$$

$$B = \begin{pmatrix} & a_1 & \cdots & a_1 & a_2 & a_2 & a_3 & \cdots \\ a_1 & \left(\begin{matrix} x & x & x \\ x & x & x \\ x & x & x \end{matrix} \right) & & \mathbf{0} & & \cdots & \mathbf{0} \\ \vdots & & & & & & & \\ a_1 & & & \left(\begin{matrix} x & x \\ x & x \end{matrix} \right) & \mathbf{0} & & \vdots \\ a_2 & & \mathbf{0} & & & & \\ a_2 & & & & \mathbf{0} & \left(\begin{matrix} x \\ x \end{matrix} \right) & \mathbf{0} \\ a_3 & & \vdots & & & & \mathbf{0} \\ \vdots & & & & & & \mathbf{0} & \ddots \end{pmatrix}$$

Capitolo 3

Postulati e conseguenze

3.1 I postulati della meccanica quantistica

E' utile a questo punto confrontare i postulati della fisica classica con quelli della fisica quantistica evidenziando le differenze sia concettuali che quelle legate alla struttura matematica utilizzata. I postulati della **fisica classica** possono essere riassunti dalle seguenti assunzioni:

- i. ad un certo istante t_0 lo stato del sistema è definito dal valore delle coordinate $q_i(t_0)$ e dai momenti coniugati $p_i(t_0)$ di tutte le particelle che compongono il sistema.
- ii. Il valore di tutte le grandezze fisiche (le osservabili) è determinato dalla conoscenza dello stato. Ad esempio l'energia è una funzione del tipo $E(q_i, p_i)$.
- iii. *Evoluzione dello stato.* L'evoluzione dello stato è fissata dalle equazioni di Hamilton-Jacobi:

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad \frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i}$$

Ad esempio consideriamo l'hamiltoniana $H = \mathbf{p}^2/2m + V(\mathbf{r})$. In questo caso si ha:

$$\frac{d\mathbf{r}}{dt} = \mathbf{p}/m \quad \frac{d\mathbf{p}}{dt} = -\nabla V(\mathbf{r})$$

I postulati della **meccanica quantistica** sono invece i seguenti:

- i. ad un certo istante t_0 lo stato del sistema in esame è descritto da un vettore $|\psi(t_0)\rangle$ dello spazio di Hilbert. Lo stato è definito a meno di un costante: $|\psi(t_0)\rangle = c|\psi(t_0)\rangle$ con c numero complesso;
- ii. *Principio di sovrapposizione:* combinazioni lineari di stati sono ancora stati fisici del sistema;
- iii. Ogni grandezza misurabile è descritta da un operatore autoaggiunto che opera nello spazio di Hilbert e i cui autostati possono essere scelti in modo tale da formare una base; (è importante notare che, a differenza della fisica classica, la meccanica quantistica descrive in maniera fondamentalmente diversa lo stato e le grandezze fisiche: lo stato è descritto da un vettore; l'osservabile da un operatore).
- iv. La misura di un'osservabile sullo stato del sistema avrà come risultato uno degli autovalori dell'operatore. Se lo spettro dell'osservabile è discreto, i possibili risultati della misura saranno quantizzati.

- v. misurando un'osservabile \hat{A} su uno stato normalizzato $|\psi\rangle$, la **probabilità** di ottenere il valore a_n (autovalore di \hat{A} relativo all'autostato $|u_n\rangle$) è data da:

$$\mathbb{P}(a_n) = \sum_i |\langle u_n^i | \psi \rangle|^2$$

e non dipende dalla scelta della base del sottospazio generato da $|u_n^i\rangle$. Tale condizione si riduce a $\mathbb{P}(a_n) = |\langle u_n | \psi \rangle|^2$ nel caso in cui l'autovalore sia non degenere. Ovviamente, il fatto che lo stato risulti indeterminato a meno di una fase non altera la probabilità ad esso associata. Attenzione però che in una combinazione lineare tra due stati il valore della fase relativa tra di essi è importante per la determinazione della probabilità di ottenere un valore a_n . In generale infatti se scegliamo $|\psi\rangle = \lambda_1|1\rangle + \lambda_2 e^{i\varphi}|2\rangle$ la probabilità $|\langle u_n | \psi \rangle|^2$ dipende dal valore della fase φ .

La probabilità $\mathbb{P}(a_n)$ si può anche scrivere come valore medio dell'operatore proiezione $\hat{P}_{a_n} = \sum_i |u_n^i\rangle\langle u_n^i|$ che proietta un generico stato dello spazio di Hilbert nel sottospazio generato dagli autostati di A con autovalore a_n . In fatti è immediato verificare la seguente identità:

$$\mathbb{P}(a_n) = \langle \psi | \hat{P}_{a_n} | \psi \rangle$$

- vi. *Riduzione del pacchetto d'onda*: se $\hat{A}|u_n\rangle = a_n|u_n\rangle$, ed il risultato della misura di \hat{A} sullo stato $|\psi\rangle$ è a_n , allora lo stato dopo la misura $|\psi'\rangle$ corrisponde alla proiezione di $|\psi\rangle$ su $|u_n\rangle$:

$$|\psi'\rangle = \hat{P}_{|u_n\rangle} |\psi\rangle = |u_n\rangle \langle u_n | \psi \rangle$$

Dove $\hat{P}_{|u_n\rangle} = |u_n\rangle\langle u_n|$ è l'operatore di proiezione sullo stato $|u_n\rangle$ (la generalizzazione alla proiezione su un sottospazio nel caso di autovalori degeneri è immediata). Chiaramente $|\psi'\rangle$ è autostato di \hat{A} con lo stesso autovalore a_n .

- vii. l'equazione che descrive l'evoluzione degli stati nel tempo è data dall'equazione:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \hat{\mathcal{H}} |\psi(t)\rangle$$

detta **equazione di Schrödinger**, dove la condizione iniziale $|\psi(t_0)\rangle$ deve essere nota. Tale equazione è deterministica, e non riguarda l'aspetto probabilistico della teoria che è indotto dal processo di misura.

Lo schema dell'evoluzione temporale di uno stato e il processo di misura (che idealmente avviene in un intervallo di tempo infinitesimo) è schematizzato in figura. Dopo un certo intervallo di tempo, durante il quale lo stato evolve in maniera deterministica in accordo all'equazione di Schrödinger, il processo di misura proietta lo stato in un nuovo stato differente da quello posseduto dal sistema un istante prima della misura. Il nuovo stato evolve in maniera deterministica secondo l'equazione di Schrödinger e così via.

3.1.1 Determinazione dell'hamiltoniana

La procedura generale per determinare l'hamiltoniana di un sistema nella teoria quantistica consiste nel partire inizialmente dall'hamiltoniana classica $\mathcal{H}_{cl}(\vec{r}, \vec{p})$, e trasformare \mathcal{H} in un operatore $\hat{\mathcal{H}}$ sostituendo:

$$x \longrightarrow \hat{x} \quad p \longrightarrow \hat{p}$$

ed introducendo le **regole di quantizzazione** per gli operatori \hat{x}, \hat{p} . Tali regole possono essere introdotte assegnando agli operatori una rappresentazione. Scegliendo ad esempio la

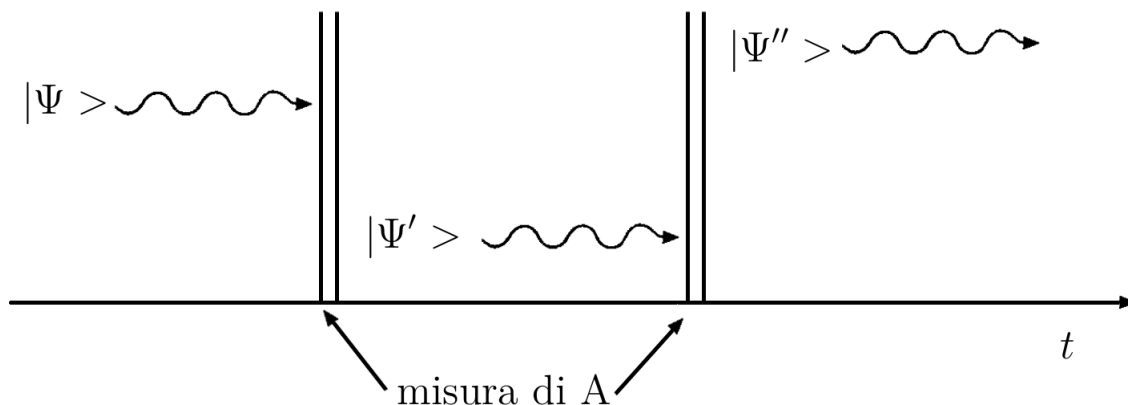


Figura 3.1: il processo di misura proietta lo stato in un nuovo stato

rappresentazione delle coordinate, nella quale gli stati sono rappresentati da funzioni d'onda $\psi(x)$, allora \hat{x} risulta l'operatore di moltiplicazione per la variabile x , mentre $\hat{p} = -i\hbar \frac{d}{dx}$ diventa proporzionale all'operatore di derivata. Questi due operatori soddisfano le seguenti **regole di commutazione**:

$$[\hat{x}_i, \hat{p}_j] = i\hbar\delta_{ij} \quad [\hat{x}_i, \hat{x}_j] = [\hat{p}_i, \hat{p}_j] = 0$$

dove i, j rappresentano, qui, le componenti cartesiane del vettore e/o si riferiscono all'indice di particella. Se decidiamo di lavorare nella rappresentazione dei momenti anzichè in quella delle coordinate, allora l'operatore \hat{p} risulta essere l'operatore di moltiplicazione della funzione d'onda per la variabile p , mentre l'operatore \hat{x} diventa $\hat{x} = i\hbar d/dp$. Va notato il segno + davanti alla derivata che assicura che la regola di commutazione $[\hat{x}_i, \hat{p}_j] = i\hbar\delta_{ij}$ è valida indipendentemente dalla scelta della rappresentazione.

Il metodo di determinazione dell'hamiltoniana è utilizzabile per la costruzione di qualsiasi altra osservabile $\hat{A}(p, q)$. Osserviamo che però la regola di trasformazione di osservabili classiche in osservabili quantistiche potrebbe condurre a delle ambiguità, dovute alla non commutatività degli operatori. Ad esempio, potremmo essere interessati alla misura dell'osservabile xp_x sul nostro sistema. Potremmo pensare che $\hat{x}\hat{p}_x$ risulti essere la quantizzazione corretta, ma, mentre classicamente $xp_x = p_x x$, non è affatto vero che $\hat{x}\hat{p}_x = \hat{p}_x\hat{x}$ e di conseguenza è necessario simmetrizzare la scrittura dell'osservabile nella forma

$$xp_x = \frac{1}{2}(xp_x + p_x x)$$

al fine di introdurre l'operatore autoaggiunto da utilizzare correttamente come osservabile in meccanica quantistica. E' interessante notare che nel caso dell'operatore momento angolare $\mathbf{r} \times \mathbf{p}$ il problema della simmetrizzazione dell'operatore non sussiste in quanto nelle varie componenti compaiono sempre componenti di \mathbf{r} e \mathbf{p} che commutano tra di loro.

3.2 Valore medio di osservabili

3.2.1 Valore medio

Il **valore medio** di un'osservabile \hat{A} su uno stato $|\psi\rangle$, indicato con $\langle \hat{A} \rangle_\psi$ è definito come la media dei risultati ottenuti effettuando un numero statisticamente rilevante di misure sullo stesso stato $|\psi\rangle$ (che per comodità supporremo già normalizzato, $\langle \psi | \psi \rangle = 1$). Dimostriamo che:

$$\langle \hat{A} \rangle_\psi = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle$$

Infatti:

$$\begin{aligned}\langle A \rangle_\psi &= \sum_n \mathbb{P}(a_n) a_n = \sum_n \sum_i |\langle u_n^i | \psi \rangle|^2 a_n = \sum_{n,i} \langle \psi | u_n^i \rangle \langle u_n^i | \psi \rangle a_n = \sum_{n,i} a_n \langle \psi | u_n^i \rangle \langle u_n^i | \psi \rangle = \\ &= \sum_{n,i} \langle \psi | \hat{A} | u_n^i \rangle \langle u_n^i | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{A} \left(\sum_{i,n} |u_n^i\rangle \langle u_n^i| \right) | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle\end{aligned}$$

poichè per la relazione di completezza $\sum_{i,n} |u_n^i\rangle \langle u_n^i| = \mathbf{1}$. Ovviamente, in via del tutto generale il valore medio di un'osservabile su uno stato non corrisponderà ad uno dei suoi autovalori. L'unico caso in cui vale

$$\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = a_n$$

è quando lo stato su cui si effettua la misura è un autostato dell'osservabile, cioè $\hat{A} | \psi \rangle = a_n | \psi \rangle$. In questo caso si ha

$$(\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle) | \psi \rangle = 0$$

3.2.2 Scarto quadratico medio

Dalla discussione del paragrafo precedente possiamo concludere che l'operatore

$$(\hat{A} - \mathbf{1} \langle \hat{A} | \psi \rangle), \quad (3.1)$$

applicato allo stato $|\psi\rangle$, ci fornisce un indicatore di quanto lo stato $|\psi\rangle$ è lontano dall'essere autostato di \hat{A} . E' utile quantificare il fatto che lo stato $|\psi\rangle$ non è un autostato di \hat{A} calcolando la norma dello stato $(\hat{A} - \mathbf{1} \langle \hat{A} | \psi \rangle) |\psi\rangle$ che noi indichiamo con $(\Delta \hat{A})_{|\psi\rangle}$ e che definisce lo scarto quadratico medio dell'osservabile sullo stato $|\psi\rangle$:

$$\begin{aligned}(\Delta \hat{A})_{|\psi\rangle}^2 &\equiv \langle (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle)^2 \rangle = \langle \psi | \hat{A}^2 | \psi \rangle - 2 \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle \\ &+ (\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle)^2 = \langle \psi | \hat{A}^2 | \psi \rangle - \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle^2 = \sum_n \mathbb{P}(a_n) a_n^2 - \left(\sum_n \mathbb{P}(a_n) a_n \right)^2\end{aligned}$$

Conseguentemente, se $|\psi\rangle$ è un autostato di \hat{A} si ha $\langle (\Delta \hat{A})_{|\psi\rangle}^2 \rangle = 0$, e questo estimatore (in particolare la sua radice quadrata) ci fornisce pertanto uno strumento per valutare l'incertezza con cui siamo in grado di predire il valore di \hat{A} quando quell'osservabile viene misurata sullo stato $|\psi\rangle$.

3.2.3 Il principio di indeterminazione

Abbiamo precedentemente discusso il ruolo che il principio di indeterminazione di Heisenberg ha avuto nello sviluppo della meccanica quantistica. Dimostreremo adesso che tale principio rappresenta un caso particolare di un risultato più generale. Per lo scopo, consideriamo due osservabili \hat{A} e \hat{B} che non commutano (dette anche **incompatibili**, per rimarcare il fatto che non è possibile trovare una base di autostati comuni alle due osservabili e che, di conseguenza, le matrici ad esse associate non possono essere *contemporaneamente diagonalizzate*): allora, per ogni stato $|\psi\rangle$ vale la seguente disuguaglianza, detta **principio di indeterminazione**

$$\Delta \hat{A} \Delta \hat{B} \geq \frac{1}{2} |\langle \psi | [\hat{A}, \hat{B}] | \psi \rangle| \quad (3.2)$$

dove $\Delta \hat{A} \equiv (\Delta \hat{A})_{|\psi\rangle}$ è la radice dello scarto quadratico medio introdotto nel paragrafo precedente. Per dimostrare questa disuguaglianza, definiamo i seguenti operatori a media nulla:

$\hat{A}' = \hat{A} - \hat{1}\langle\hat{A}\rangle$, $\hat{B}' = \hat{B} - \hat{1}\langle\hat{B}\rangle$, e consideriamo $\hat{A}' \pm i\lambda\hat{B}'$ con $\lambda \in \mathbb{R}$ arbitrariamente scelto. Calcoliamo la norma del vettore ottenuto applicando l'operatore $\hat{A}' \pm i\lambda\hat{B}'$ allo stato $|\psi\rangle$. Questa è per definizione una quantità non negativa. Quindi:

$$\langle\psi|(\hat{A}' - i\lambda\hat{B}')(\hat{A}' + i\lambda\hat{B}')|\psi\rangle = \langle\hat{A}'^2\rangle + i\lambda\langle[\hat{A}', \hat{B}']\rangle + \lambda^2\langle\hat{B}'^2\rangle \geq 0$$

qualsiasi sia il valore di λ . Osserviamo ora che:

$$(\Delta\hat{A}')^2 = \langle\hat{A}'^2\rangle = \langle(\hat{A} - \hat{1}\langle\hat{A}\rangle)^2\rangle = (\Delta\hat{A})^2$$

Lo stesso discorso vale ovviamente per \hat{B} e dunque $(\Delta\hat{B}')^2 = (\Delta\hat{B})^2$

E' possibile inoltre dimostrare che il valore medio dell'operatore $i[\hat{A}, \hat{B}]$ è una quantità reale. Consideriamo infatti il complesso coniugato di tale valore medio. Si ha

$$(i\langle[\hat{A}, \hat{B}]\rangle)^* = -i\langle[\hat{A}, \hat{B}]^\dagger\rangle$$

D'altra parte è immediato dimostrare che l'aggiunto del commutatore tra due operatori autoaggiunti è uguale al commutatore stesso cambiato di segno:

$$[\hat{A}, \hat{B}]^\dagger = (\hat{A}\hat{B})^\dagger - (\hat{B}\hat{A})^\dagger = \hat{B}\hat{A} - \hat{A}\hat{B} = -[\hat{A}, \hat{B}]$$

il che dimostra per l'appunto che la quantità $i\langle[\hat{A}, \hat{B}]\rangle$ è reale.

Siccome abbiamo dimostrato che il polinomio

$$\langle\hat{A}'^2\rangle + i\lambda\langle[\hat{A}', \hat{B}']\rangle + \lambda^2\langle\hat{B}'^2\rangle$$

come funzione di λ è un polinomio a coefficienti reali, la sua positività, imposta dalla condizione della norma, ci permette di concludere che il discriminante non può essere positivo:

$$|\langle[\hat{A}', \hat{B}']\rangle|^2 - 4\langle\hat{A}'^2\rangle\langle\hat{B}'^2\rangle \leq 0$$

Dal fatto che $(\Delta\hat{A}')^2 = (\Delta\hat{A})^2$ (e analogamente per \hat{B}) e dal fatto che $\langle[\hat{A}', \hat{B}']\rangle = \langle[\hat{A}, \hat{B}]\rangle$, ne segue la disuguaglianza (3.2).

Il principio di indeterminazione è valido per qualsiasi coppia di osservabili che non commutano, ma il risultato più famoso è dato dall'applicazione agli operatori $\hat{A} = \hat{x}$ e $\hat{B} = \hat{p}_x$, per i quali si ottiene il risultato

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar \implies \Delta\hat{x}\Delta\hat{p}_x \geq \frac{\hbar}{2}$$

già discusso in precedenza. L'uguaglianza vale solo per funzioni d'onda gaussiane. Infatti in questo caso, assumendo $\psi(x) = C^{-1/2}e^{-x^2/2a_{ho}^2}$ con $C = \int dx e^{-x^2/a_{ho}^2}$ la costante di normalizzazione, si ha:

$$\Delta x^2 = \langle\hat{x}^2\rangle - \langle\hat{x}\rangle^2 = \langle\hat{x}^2\rangle = C^{-1} \int dx x^2 e^{-x^2/a_{ho}^2} = -C^{-1} \frac{a_{ho}^2}{2} \int dx x \frac{d}{dx} e^{-x^2/a_{ho}^2} = \frac{a_{ho}^2}{2}$$

e

$$\Delta p^2 = \langle\hat{p}^2\rangle - \langle\hat{p}\rangle^2 = \langle\hat{p}^2\rangle = \hbar^2 \int \frac{d}{dx} \psi^*(x) \frac{d}{dx} \psi(x) = \frac{\hbar^2}{a_{ho}^4} \langle\hat{x}^2\rangle$$

dove abbiamo sfruttato il fatto che, a causa della simmetria della funzione d'onda gaussiana, sia il valore medio di x che di p sono identicamente nulli. Dalle equazioni per gli scarti quadratici si ricava

$$\Delta x^2 \Delta p^2 = \frac{\hbar^2}{a_{ho}^4} \langle\hat{x}^2\rangle^2 = \frac{\hbar^2}{4}$$

da cui si ottiene che il principio di indeterminazione diventa un'uguaglianza in questo caso.

Se applichiamo le considerazioni di cui sopra allo stato fondamentale dell'oscillatore armonico (che è per l'appunto una gaussiana con la lunghezza dell'oscillatore data da $a_{ho}^2 = \hbar/m\omega$) si ottiene il risultato interessante che il valore medio dell'energia cinetica si può anche scrivere come:

$$E_{kin} = \frac{1}{2m} \langle \hat{p}^2 \rangle = \frac{\hbar^2}{2ma_{ho}^4} \langle \hat{x}^2 \rangle = \frac{1}{2}m\omega^2 \langle \hat{x}^2 \rangle = E_{pot}$$

da cui si vede che nello stato fondamentale dell'oscillatore armonico l'energia è ugualmente divisa tra energia cinetica e energia potenziale.

3.2.4 Evoluzione temporale dei valori medi

Sia $\langle \hat{A}(t) \rangle = \langle \psi(t) | \hat{A} | \psi(t) \rangle$. Il valore di $\langle \hat{A}(t) \rangle$ dipende dal tempo sia perchè \hat{A} può dipendere esplicitamente da t , sia perchè, in particolare, $\psi(t)$ è libera di evolvere nel tempo. Discutiamo allora l'equazione temporale ubbidita da $\langle \hat{A}(t) \rangle$:

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{A}(t) \rangle = \left(\frac{d}{dt} \langle \psi(t) | \right) \hat{A} | \psi(t) \rangle + \langle \psi(t) | \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} | \psi(t) \rangle + \langle \psi(t) | \hat{A} \left(\frac{d}{dt} | \psi(t) \rangle \right).$$

D'altra parte, dall'equazione di Schrödinger abbiamo che:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} | \psi(t) \rangle = \hat{\mathcal{H}} | \psi(t) \rangle \quad - \quad i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle \psi(t) | = \langle \psi(t) | \hat{\mathcal{H}}$$

quindi

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \hat{A}(t) \rangle &= -\frac{1}{i\hbar} \langle \psi(t) | \hat{\mathcal{H}} \hat{A} | \psi(t) \rangle + \frac{1}{i\hbar} \langle \psi(t) | \hat{A} \hat{\mathcal{H}} | \psi(t) \rangle + \langle \psi(t) | \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} | \psi(t) \rangle = \\ &= \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{A}, \hat{\mathcal{H}}] \rangle + \langle \psi(t) | \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} | \psi(t) \rangle \end{aligned}$$

La dipendenza dal tempo è quindi fissata dal commutatore $[\hat{A}, \hat{\mathcal{H}}]$, e le leggi di commutazione di \hat{A} con l'hamiltoniana riflettono pertanto le leggi di conservazione e le proprietà di simmetria. Infatti, se \hat{A} non dipende esplicitamente dal tempo ($\partial \hat{A} / \partial t = 0$), il valore medio di tale osservabile si conserva nel tempo se è soddisfatta una di queste condizioni:

- i. $[\hat{A}, \hat{\mathcal{H}}] = 0$; banalmente vero dall'equazione precedente. In questo caso si dice che l'osservabile \hat{A} è una **costante del moto**. Ad esempio, il valore medio della quantità di moto di una particella libera si conserva: l'hamiltoniana in questo caso è $\hat{\mathcal{H}} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m}$ e commuta con l'operatore \mathbf{p} : $[\hat{\mathbf{p}}, \hat{\mathcal{H}}] = 0$;
- ii. $\hat{\mathcal{H}} | \psi \rangle = E | \psi \rangle$, ovvero $| \psi \rangle$ è autostato dell'hamiltoniana. Infatti in questo caso possiamo scrivere

$$\langle \psi | [\hat{A}, \hat{\mathcal{H}}] | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{A} \hat{\mathcal{H}} | \psi \rangle - \langle \psi | \hat{\mathcal{H}} \hat{A} | \psi \rangle = E \langle \hat{A} \rangle - \langle \hat{A} \rangle E = 0$$

per ogni operatore \hat{A} consistentemente con il fatto che gli autostati dell'Hamiltoniana sono stati stazionari e quindi ogni valore medio è indipendente dal tempo. Una conseguenza interessante della relazione $\langle \psi | [\hat{A}, \hat{\mathcal{H}}] | \psi \rangle = 0$ è il teorema di equipartizione dell'energia nel caso degli autostati dell'Hamiltoniana H_{ho} dell'oscillatore armonico. Infatti in questo caso l'identità $\langle \psi | [(xp_x + p_x x)/2, \hat{\mathcal{H}}_{ho}] | \psi \rangle = 0$ implica l'identità $\langle p_x^2 / 2m \rangle = \langle \omega^2 x^2 / 2m \rangle$, cioè l'uguaglianza tra l'energia cinetica e l'energia potenziale.

Osserviamo infine che, se $[\hat{A}, \hat{\mathcal{H}}] = 0$, allora la probabilità di ottenere l'autovalore a_k effettuando una misura di \hat{A} su $| \psi \rangle$ non dipende dal tempo. Infatti in questo caso possiamo

costruire una base $|\varphi_{n,k,\ell}\rangle$ di autostati comuni ad \hat{A} e a $\hat{\mathcal{H}}$. Qui indichiamo con n e k i numeri quantici che caratterizzano gli autovalori E_n e a_k di $\hat{\mathcal{H}}$ e di \hat{A} , mentre ℓ rappresenta i numeri quantici supplementari necessari per caratterizzare la base. In termini di questa base l'operatore \hat{P}_k di proiezione nel sottospazio degli autostati di \hat{A} con autovalore a_k e l'operatore Hamiltoniano si scrivono, nel formalismo di Dirac, come

$$\hat{P}_k = \sum_{n,\ell} |\varphi_{n,k,\ell}\rangle \langle \varphi_{n,k,\ell}|$$

e

$$\hat{H} = \sum_{n,k,\ell} E_n |\varphi_{n,k,\ell}\rangle \langle \varphi_{n,k,\ell}|$$

A questo punto è immediato verificare che gli operatori \hat{P}_k e \hat{H} commutano e quindi, per il teorema sull'evoluzione temporale dei valori medi discusso sopra, ne concludiamo che il valore medio di \hat{P}_k , che coincide con la probabilità di ottenere il valore a_k come risultato della misura (vedi sezione 3.1), non dipende dal tempo.

3.2.5 Il teorema di Eherenfest

Consideriamo l'hamiltoniana $\hat{\mathcal{H}} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + V(\hat{x})$, ed applichiamo le equazioni sui valori medi agli operatori \hat{x} e \hat{p}_x :

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{x} \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{x}, \hat{\mathcal{H}}] \rangle = \frac{1}{2mi\hbar} \langle [\hat{x}, \hat{p}_x^2] \rangle = \frac{\langle p_x \rangle}{m}$$

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{p}_x \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{p}_x, V(\hat{x})] \rangle = -\frac{i\hbar}{i\hbar} \langle [\hat{\nabla}_x, V(\hat{x})] \rangle = -\langle \psi | \hat{\nabla}_x V(\hat{x}) | \psi \rangle$$

Dunque, in generale:

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{r} \rangle = \frac{\langle \hat{p} \rangle}{m} \quad (3.3)$$

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{p} \rangle = -\langle \hat{\nabla} V(\hat{r}) \rangle \quad (3.4)$$

Le equivalenti equazioni classiche, derivabili dalle equazioni di Hamilton-Jacobi, invece affermano che:

$$\frac{d}{dt} \vec{r}_{cl} = \frac{\vec{p}_{cl}}{m}, \quad \frac{d}{dt} \vec{p}_{cl} = -\vec{\nabla} V(\vec{r}_{cl})$$

Se individuiamo il valore classico della coordinata \vec{r}_{cl} con la media quantistica $\langle \hat{r} \rangle$ e analogamente \vec{p}_{cl} con $\langle \hat{p} \rangle$, otteniamo che l'equazione per il vettore posizione coincide con quella classica, mentre l'equazione per la quantità di moto prende una forma diversa in quanto, in generale, $\vec{\nabla} V(\vec{r}_{cl} \equiv \langle \hat{r} \rangle) \neq \langle \hat{\nabla} V(\hat{r}) \rangle$. La precedente uguaglianza è verificata solo in casi particolari, quale ad esempio il potenziale armonico: infatti se consideriamo un potenziale della forma $V(\hat{r}) = \frac{1}{2}\alpha\hat{r}^2$ si ha che $\hat{\nabla} V(\hat{r}) = \alpha\hat{r}$ e dunque $\langle \hat{\nabla} V(\hat{r}) \rangle = \alpha\langle \hat{r} \rangle = \alpha\vec{r}_{cl}$. L'identificazione delle equazioni del moto classiche con quelle quantistiche nel caso di un potenziale di tipo quadratico va sotto il nome di teorema di Ehrenfest.

Se il potenziale non è quadratico tale identificazione non è possibile. Ad esempio supponiamo di considerare un potenziale della forma $V(x) = \alpha x^4$ (consideriamo per semplicità il caso unidimensionale), si ha che $\nabla_x V(x_{cl}) = 4\alpha x_{cl}^3 = 4\alpha \langle \hat{x} \rangle^3 \neq 4\alpha \langle \hat{x}^3 \rangle$. A differenza del caso quadratico in generale il problema quantistico non può essere ridotto alla soluzione di una coppia di equazioni accoppiate come avviene in fisica classica, ma richiede la soluzione completa dell'equazione di Schrödinger.

3.2.6 Frequenze di Bohr

Consideriamo un operatore \hat{B} tale che $[\hat{\mathcal{H}}, \hat{B}] \neq 0$ e $\frac{\partial \hat{B}}{\partial t} = 0$, e studiamone la sua evoluzione temporale rispetto ad uno stato $|\psi(t)\rangle$ qualsiasi:

$$\langle \psi(t) | \hat{B} | \psi(t) \rangle = \sum_{n,l,n',l'} c_{n,l}^* c_{n',l'} e^{-i \frac{(E_{n'} - E_n)t}{\hbar}} \langle \varphi_{n,l} | \hat{B} | \varphi_{n',l'} \rangle$$

dove n, n' sono i numeri quantici relativi all'energia, e l, l' sono stati inseriti in via del tutto generale, nel caso in cui vi fossero altri numeri quantici significativi per la descrizione del sistema. Quello che possiamo osservare è che il sistema evolve come combinazione di varie frequenze:

$$\nu_{n,n'} = \frac{E_{n'} - E_n}{h}$$

dette **frequenze di Bohr**. Queste frequenze intervengono solo se lo stato $|\psi\rangle$ a $t = 0$ ha componenti c_n e $c_{n'}$ diverse da zero con $n \neq n'$ e se \hat{B} ha elementi di matrice diversi da 0 tra gli stati corrispondenti (se \hat{B} commuta con \hat{H} questi elementi di matrice sono sempre nulli). Questo significa che possiamo stabilire delle **regole di selezione**, che rappresentano delle regole atte a stabilire quando $\langle \varphi_{n',l'} | \hat{B} | \varphi_{n,l} \rangle$ è diverso da zero. Chiaramente le regole dipenderanno dalla natura dell'operatore.

3.2.7 Equazione di continuità

In questo paragrafo ricaviamo l'equazione di continuità all'interno del formalismo della meccanica quantistica, attraverso l'introduzione del concetto di densità di corrente. Consideriamo allora l'equazione di Schrödinger ed il suo complesso coniugato (supponendo $V(\vec{r}) \in \mathbb{R}$):

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\vec{r}, t) + V(\vec{r}) \psi(\vec{r}, t) \quad (3.5)$$

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi^*(\vec{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi^*(\vec{r}, t) + V(\vec{r}) \psi^*(\vec{r}, t) \quad (3.6)$$

Se moltiplichiamo la prima equazione per $\psi^*(\vec{r}, t)$ e la seconda equazione per $\psi(\vec{r}, t)$ e sottraiamo l'uno dall'altro i due risultati otteniamo:

$$i\hbar \psi^*(\vec{r}, t) \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} + i\hbar \psi(\vec{r}, t) \frac{\partial \psi^*(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} [\psi^*(\vec{r}, t) \nabla^2 \psi(\vec{r}, t) - \psi(\vec{r}, t) \nabla^2 \psi^*(\vec{r}, t)]$$

Definiamo allora la quantità

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = \frac{\hbar}{2mi} [\psi^*(\vec{r}, t) \nabla \psi(\vec{r}, t) - \psi(\vec{r}, t) \nabla \psi^*(\vec{r}, t)]$$

chiamata **densità di corrente**. Osserviamo inoltre che

$$\psi^*(\vec{r}, t) \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} + \psi(\vec{r}, t) \frac{\partial \psi^*(\vec{r}, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} |\psi(\vec{r}, t)|^2 \equiv \frac{\partial}{\partial t} n(\vec{r}, t)$$

e

$$[\psi^*(\vec{r}, t) \nabla^2 \psi(\vec{r}, t) - \psi(\vec{r}, t) \nabla^2 \psi^*(\vec{r}, t)] = \vec{\nabla} \cdot \vec{j}(\vec{r}, t)$$

In conclusione, a partire dall'equazione di Schrödinger, abbiamo ricavato l'equazione di continuità

$$\frac{\partial}{\partial t} n(\vec{r}, t) + \vec{\nabla} \cdot \vec{j}(\vec{r}, t) = 0$$

Se la funzione d'onda è reale la corrente è identicamente uguale a zero. La corrente si annulla anche nel caso di funzioni del tipo $c\psi$ con ψ reale anche se c è complesso. Un esempio istruttivo è fornito dalla soluzione stazionaria dell'equazione di Schrödinger nel caso di un potenziale a gradino, con energia inferiore al salto di potenziale. In questo caso la funzione d'onda per $x \geq 0$ corrisponde a un esponenziale decrescente ($ce^{-\rho x}$ ed è quindi una funzione reale, priva di corrente. Per $x < 0$ la soluzione è una combinazione di onde piane data da $\psi(x) = ae^{ikx} + be^{-ikx}$. Ciascun termine corrisponde a un'onda piana che trasporta una corrente proporzionale a k e $-k$ rispettivamente. La condizione di continuità della funzione d'onda e della sua derivata impongono tuttavia le condizioni $a + b = c$ e $ik(a - b) = -c\rho$ per cui la funzione d'onda si può anche scrivere nella forma $\psi(x) = (a + b)\cos kx + i(a - b)\sin kx = c[\cos kx - \rho/k \sin kx]$ e, risultando il prodotto di una costante c per una funzione reale, non possiede di conseguenza alcuna corrente. Un altro esempio ancora più interessante è quello di una particella che vede una barriera finita di potenziale e che viaggia con energia inferiore all'altezza della barriera. Per effetto tunnel la probabilità di trasmissione è diversa da zero. In questo caso la corrente associata alla soluzione stazionaria non è nulla e deve avere lo stesso valore in tutte le regioni dello spazio. Nella regione della barriera, dove le soluzioni sono di tipo esponenziale (crescente e decrescente) l'esistenza della corrente è assicurata dalla combinazione lineare con coefficienti complessi delle due funzioni esponenziali reali (esercizio da completare).

3.3 Formalismo di Heisenberg

Esiste un modo alternativo all'equazione di Schrödinger per formulare le leggi della dinamica in Meccanica Quantistica. A questo scopo è conveniente introdurre l'**operatore di evoluzione temporale** $\hat{U}(t)$ che associa ad ogni stato determinato all'istante t_0 lo stato calcolato all'istante successivo t risolvendo l'equazione di Schrödinger:

$$|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t, t_0)|\psi(t_0)\rangle$$

dove $\hat{U}(t = t_0) = \mathbf{1}$. Possiamo inserire questa notazione nell'equazione di Schrödinger che diventa pertanto una equazione per l'operatore $\hat{U}(t)$:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}(t, t_0) = \hat{\mathcal{H}} \hat{U}(t, t_0)$$

Supponendo per semplicità che l'Hamiltoniana \mathcal{H} sia indipendente dal tempo, possiamo integrare immediatamente l'equazione ottenendo:

$$\hat{U}(t, t_0) = e^{-i \frac{\hat{\mathcal{H}}(t-t_0)}{\hbar}}$$

Poichè $\hat{U}^\dagger(t, t_0) = e^{i \frac{\hat{\mathcal{H}}(t-t_0)}{\hbar}} \neq \hat{U}(t, t_0)$ concludiamo che l'operatore di evoluzione temporale non è autoaggiunto (dunque non corrisponde ad un'osservabile), ma è piuttosto un operatore **unitario**.

Definiamo in generale un operatore unitario \hat{U} come un operatore tale che:

$$\hat{U}^\dagger \hat{U} = \hat{U} \hat{U}^\dagger = \hat{\mathbf{1}} \quad (3.7)$$

La nostra definizione di \hat{U} soddisfa questa richiesta in quanto gli operatori \hat{U} e \hat{U}^\dagger commutano tra di loro. Infatti in generale si può scrivere $e^{\hat{B}} e^{\hat{C}} = e^{\hat{B} + \hat{C}}$ solo se i due operatori \hat{B} e \hat{C} commutano tra di loro, cioè se $[\hat{B}, \hat{C}] = 0$. Nel nostro caso $\hat{B} = i\hat{\mathcal{H}}(t - t_0)/\hbar$ e commuta con \hat{B}^\dagger . Una proprietà importante degli operatori unitari è che conservano il prodotto scalare.

Infatti $|\chi\rangle \rightarrow \hat{U}|\chi\rangle$ e $\langle\psi| \rightarrow \langle\psi|\hat{U}^\dagger$. Ne segue quindi che si ha $\langle\psi|\hat{U}^\dagger|\hat{U}|\chi\rangle = \langle\psi|\chi\rangle$. Una conseguenza importante nel caso dell'operatore evoluzione temporale è che la norma dello stato è conservata nel tempo.

L'introduzione dell'operatore di evoluzione può sembrare un po' formale e ridondante a prima vista, visto che, avendo già descritto gli stati attraverso vettori nello spazio di Hilbert, siamo stati in grado di ricavare informazioni sull'evoluzione dei valori medi di osservabili attraverso la determinazione dell'evoluzione temporale dei vettori che rappresentano tali stati, utilizzando lo **schema di Schrödinger**. Può essere utile considerare un punto di vista differente, fornito dallo **schema di Heisenberg**, in cui sono gli operatori che rappresentano le osservabili e non gli stati ad evolvere nel tempo. Supponiamo per semplicità che l'osservabile \hat{A} non dipenda dal tempo e consideriamo il valore medio di \hat{A} utilizzando il formalismo di Schrödinger. Introducendo l'evoluzione temporale dello stato tramite l'operatore di evoluzione temporale si ha:

$$\langle\psi(t)|\hat{A}|\psi(t)\rangle = \langle\psi(t_0)|\hat{U}^\dagger(t, t_0)\hat{A}\hat{U}(t, t_0)|\psi(t_0)\rangle.$$

Se definiamo l'operatore

$$\hat{A}_H(t) = \hat{U}^\dagger(t, t_0)\hat{A}\hat{U}(t, t_0),$$

detto operatore di Heisenberg, che dipende dal tempo tramite l'operatore di evoluzione temporale $\hat{U}(t, t_0)$, si ha che valore medio dell'operatore $\hat{A}_H(t)$, calcolato sullo stato al tempo t_0 , coincide con quello di \hat{A} calcolato al tempo t :

$$\langle\psi(t_0)|\hat{A}_H|\psi(t_0)\rangle = \langle\psi(t)|\hat{A}|\psi(t)\rangle$$

Questa costruzione ci permette di scaricare la dipendenza temporale dallo stato sugli operatori e ci fornisce un approccio che, come vedremo nel caso del teorema di Ehrenfest, è per certi versi più simile a quello della meccanica classica. Passiamo ora a determinare l'equazione temporale ubbidita dall'operatore di Heisenberg $\hat{A}_H(t)$, calcolandone la derivata temporale. Si ottiene:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\hat{A}_H(t) &= \left(\frac{d}{dt}\hat{U}^\dagger(t, t_0)\right)\hat{A}\hat{U}(t, t_0) + \hat{U}^\dagger(t, t_0)\hat{A}\left(\frac{d}{dt}\hat{U}(t, t_0)\right) = \\ &= -\frac{1}{i\hbar}\hat{U}^\dagger(t, t_0)\hat{\mathcal{H}}\hat{A}\hat{U}(t, t_0) + \frac{1}{i\hbar}\hat{U}^\dagger(t, t_0)\hat{A}\hat{\mathcal{H}}\hat{U}(t, t_0) = \\ &= -\frac{1}{i\hbar}\hat{U}^\dagger(t, t_0)\hat{\mathcal{H}}\hat{U}(t, t_0)\hat{U}^\dagger(t, t_0)\hat{A}\hat{U}(t, t_0) + \frac{1}{i\hbar}\hat{U}^\dagger(t, t_0)\hat{A}\hat{U}(t, t_0)\hat{U}^\dagger(t, t_0)\hat{\mathcal{H}}\hat{U}(t, t_0) = \\ &= \frac{1}{i\hbar}[\hat{A}_H, \hat{\mathcal{H}}_H]. \end{aligned}$$

Siccome abbiamo assunto che l'Hamiltoniana non dipenda dal tempo ne segue che $\hat{\mathcal{H}}$ commuta con \hat{U} e quindi $\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_H$. Questa equazione è nota come **equazione di Heisenberg**. Nel formalismo di Heisenberg le leggi di conservazione assumono un aspetto più diretto. Infatti se un operatore \hat{A} commuta con l'Hamiltoniana anche l'operatore di Heisenberg corrispondente commuta con \hat{H} e quindi non evolve nel tempo. Il fatto che $[\hat{A}, \hat{H}] = 0$ implichi che anche $[\hat{A}_H, \hat{H}] = 0$ segue dal fatto che l'operatore di evoluzione $\hat{U}(t, t_0) = e^{-i\frac{\hat{\mathcal{H}}(t-t_0)}{\hbar}}$ commuta con \hat{H} .

Le regole di commutazione sono facilmente generalizzabili al formalismo di Heisenberg. Vediamo l'esempio della regola di commutazione fondamentale tra posizione ed impulso $[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar$:

$$\begin{aligned} [\hat{x}_H, \hat{p}_H] &= \hat{x}_H\hat{p}_H - \hat{p}_H\hat{x}_H = (\hat{U}^\dagger\hat{x}\hat{U})(\hat{U}^\dagger\hat{p}\hat{U}) - (\hat{U}^\dagger\hat{p}\hat{U})(\hat{U}^\dagger\hat{x}\hat{U}) = \hat{U}^\dagger\hat{x}\hat{p}\hat{U} - \hat{U}^\dagger\hat{p}\hat{x}\hat{U} = \\ &= \hat{U}^\dagger[\hat{x}, \hat{p}]\hat{U} = i\hbar\hat{U}^\dagger\hat{U} = i\hbar \end{aligned}$$

dove abbiamo usato esplicitamente l'unitarietà dell'operatore evoluzione ($\hat{U}\hat{U}^\dagger = \hat{1}$). Un'altra questione interessante che discutiamo è la riscrittura delle equazioni per l'oscillatore armonico nel formalismo di Heisenberg. Abbiamo che l'Hamiltoniana di un oscillatore armonico è data da:

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2$$

Siccome $\hat{\mathcal{H}}_H = \hat{\mathcal{H}}$, in quanto l'Hamiltoniana commuta con l'operatore di evoluzione che è una funzione di $\hat{\mathcal{H}}$, possiamo anche scrivere

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_H = \hat{U}^\dagger \left(\frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2 \right) \hat{U}^\dagger$$

e inserendo l'operatore identità $\hat{U}\hat{U}^\dagger \hat{=} \hat{1}$ tra i due operatori di momento e di posizione possiamo alla fine scrivere

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_H = \frac{\hat{p}_H^2(t)}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}_H^2(t)$$

Va notato che mentre $\hat{\mathcal{H}}_H$ non dipende dal tempo, gli operatori di energia cinetica e energia potenziale, nel formalismo di Heisenberg, dipendono separatamente da t . Possiamo a questo punto calcolare esplicitamente le equazioni temporali per $\frac{d\hat{x}_H(t)}{dt}$ e $\frac{d\hat{p}_H(t)}{dt}$ sfruttando le relazioni di commutazione nel formalismo di Heisenberg. Si ha

$$\begin{aligned} \frac{d\hat{x}_H(t)}{dt} &= \frac{1}{i\hbar}[\hat{x}_H, \hat{\mathcal{H}}] = \frac{\hat{p}_H}{m} \\ \frac{d\hat{p}_H(t)}{dt} &= \frac{1}{i\hbar}[\hat{p}_H, \hat{\mathcal{H}}] = -m\omega^2\hat{x}_H \end{aligned}$$

Queste equazioni sono, come ci aspettavamo, formalmente equivalenti alle equazioni di Hamilton-Jacobi per l'oscillatore armonico. Esse non riguardano i valori medi degli operatori (come avviene nel formalismo di Schrödinger) ma direttamente gli operatori stessi.

3.4 Misura su una parte di un sistema

3.4.1 Prodotto tensoriale di due spazi vettoriali

Consideriamo due spazi vettoriali \mathcal{H}_1 e \mathcal{H}_2 . Indichiamo con $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ uno spazio vettoriale (chiamato prodotto tensoriale dei due spazi) costituito a partire da vettori indicati con $|\varphi(1)\rangle \otimes |\chi(2)\rangle$. Se si sceglie una base $|u_i\rangle$ per lo spazio \mathcal{H}_1 e analogamente una base $|v_j\rangle$ per lo spazio \mathcal{H}_2 , l'insieme $|u_i(1)\rangle \otimes |v_j(2)\rangle$ costituisce una base per lo spazio prodotto \mathcal{H} . Questo significa che l'elemento più generale di \mathcal{H} potrà essere scritto nella forma $|\psi(1, 2)\rangle = \sum_{i,j} c_{ij} |u_i(1)\rangle \otimes |v_j(2)\rangle$. In generale lo stato $|\psi(1, 2)\rangle$ non può essere scritto in maniera fattorizzata $|\varphi(1)\rangle \otimes |\chi(2)\rangle$, cioè come semplice prodotto di due stati.

Come esempio istruttivo consideriamo l'insieme delle funzioni $f(x)$ per il primo spazio e le funzioni $g(y)$ per il secondo spazio (qui le variabili x e y rimpiazzano gli indici 1 e 2 indicati precedentemente). E' evidente che la generica funzione di due variabili $h(x, y)$ non può essere scritta nella forma fattorizzata $f(x)g(y)$ ma potrà essere scritta come combinazione lineare di prodotti fattorizzati.

3.4.2 Prodotto scalare nel spazio prodotto tensoriale

Introduciamo il prodotto scalare tra due stati fattorizzati $|\psi(1, 2)\rangle = |\varphi(1)\rangle \otimes |\chi(2)\rangle$ e $|\psi'(1, 2)\rangle = |\varphi'(1)\rangle \otimes |\chi'(2)\rangle$ tramite la definizione naturale

$$\langle \psi'(1, 2) | \psi(1, 2) \rangle = \langle \varphi'(1) | \varphi(1) \rangle \langle \chi'(2) | \chi(2) \rangle$$

In questa maniera, scrivendo gli stati in termini delle basi dei due spazi \mathcal{H}_1 e \mathcal{H}_2 e utilizzando la condizione di linearità, il prodotto scalare è definito tra qualsiasi stati dello spazio prodotto. Da

$$|\psi(1, 2)\rangle = \sum_{i,j} c_{i,j} |u_i(1)\rangle \otimes |v_j(2)\rangle$$

e

$$|\psi'(1, 2)\rangle = \sum_{k,\ell} c'_{k,\ell} |u_k(1)\rangle \otimes |v_\ell(2)\rangle$$

segue infatti che

$$\langle \psi'(1, 2) | \psi(1, 2) \rangle = \sum_{i,j} (c'_{i,j})^* c_{i,j}$$

dove abbiamo utilizzato le condizioni di ortonormalità delle basi.

3.4.3 Prodotti di operatori

Sia $\hat{A}(1)$ un operatore definito in \mathcal{H}_1 e $\hat{B}(2)$ un operatore definito in \mathcal{H}_2 . Definiamo l'operatore $\hat{A}(1) \otimes \hat{B}(2)$ come quell'operatore che applicato a uno stato prodotto fornisce uno stato dello spazio prodotto dato da:

$$\hat{A}(1) \otimes \hat{B}(2) = \hat{A}(1)|\varphi(1)\rangle \otimes \hat{B}(2)|\chi(2)\rangle$$

. Utilizzando il criterio di linearità il nuovo operatore è chiaramente definito su qualsiasi stato di \mathcal{H} .

3.4.4 Misura su una parte del sistema

Supponiamo di effettuare la misura di un'osservabile $\hat{A}(1)$ relativa alla parte \mathcal{H}_1 del sistema totale. L'osservabile $\hat{A}(1)$ è immediatamente estendibile all'osservabile $\hat{A}(1, 2) = \hat{A}(1) \otimes \hat{1}(2)$ che agisce su tutto lo spazio dove abbiamo introdotto l'operatore identità relativo al sottospazio \mathcal{H}_2 . In particolare la misura dell'osservabile \hat{A} , che fornisce un autovalore a_n , produce la proiezione nell'autostato corrispondente mediante l'operazione di proiezione

$$\hat{P}_{n(1)}(1, 2) = \hat{P}_n(1) \otimes \hat{1}(2)$$

con $\hat{P}_n(1) = |u_n(1)\rangle\langle u_n(1)|$ e l'ovvia generalizzazione al caso di autovalori degeneri.

Supponiamo ora che lo stato su cui effettuiamo la misura sia fattorizzato: $|\psi(1, 2)\rangle = |\varphi(1)\rangle \otimes |\chi(2)\rangle$. In questo caso l'operatore di proiezione dà:

$$\hat{P}_{n(1)}(1, 2)|\psi(1, 2)\rangle = \langle u_n(1) | \varphi(1) \rangle |u_n(1)\rangle \otimes |\chi(2)\rangle.$$

da cui si vede che le proprietà della parte (2) dello stato non è stata modificata dalla misura dell'osservabile.

Se invece lo stato $|\psi(1, 2)\rangle$ non è fattorizzato, ad esempio:

$$|\psi(1, 2)\rangle = a|\varphi_a(1)\rangle \otimes |\chi_a(2)\rangle + b|\varphi_b(1)\rangle \otimes |\chi_b(2)\rangle \quad (3.8)$$

allora l'effetto della misura di \hat{A} è quello di modificare anche la parte (2), nonostante l'operatore \hat{A} di fatto non agisca sulle variabili del sistema (2). Infatti in questo caso si ha

$$\hat{P}_{n(1)}(1, 2)|\psi(1, 2)\rangle = a\langle u_n(1) | \varphi_a(1) \rangle |u_n(1)\rangle \otimes |\chi_a(2)\rangle + b\langle u_n(1) | \varphi_b(1) \rangle |u_n(1)\rangle \otimes |\chi_b(2)\rangle$$

da cui si vede che, se $\langle u_n(1)|\varphi_a(1)\rangle \neq \langle u_n(1)|\varphi_b(1)\rangle$, allora le proprietà dello stato nello spazio $\hat{\mathcal{H}}_2$ sono cambiate dalla misura su (1). Questo è il cosiddetto fenomeno di **entanglement**. Ad esempio, se $\langle u_n(1)|\varphi_b(1)\rangle = 0$ lo stato finale, differentemente da quello iniziale, non contiene la componente $|\chi_b(2)\rangle$.

E' interessante calcolare la probabilità P_{a_n} di ottenere il valore a_n misurando l'osservabile \hat{A} relativa al sottoinsieme (1). Questa si ottiene calcolando il valore medio dell'operatore $\hat{P}_n(1) \otimes \hat{1}(2)$. Il valore medio di $\hat{P}_n(1) = |u_n(1)\rangle\langle u_n(1)|$ su uno stato generico del sistema (1) dà infatti: $\langle \psi(1)|\hat{P}_n(1)|\psi(1)\rangle = |\langle \psi(1)|u_n(1)\rangle|^2$ e l'operatore $\hat{P}_n(1) \otimes \hat{1}(2)$ fornisce la generalizzazione dell'operatore proiezione sullo stato $|u_n(1)\rangle$ applicato a stati appartenenti allo spazio prodotto tensoriale. Effettuando il calcolo della probabilità P_{a_n} sullo stato entangled introdotto sopra dove, per semplicità, assumiamo che gli stati $|\varphi_a(1)\rangle, |\varphi_b(1)\rangle$ e $|\chi_a(2)\rangle, |\chi_b(2)\rangle$ siano due a due ortonormali e che $\langle \psi|\psi\rangle = |a|^2 + |b|^2 = 1$, si ottiene

$$\begin{aligned} P(a_n) &= \langle \psi|\hat{P}_n(1) \otimes \hat{1}(2)|\psi\rangle = \langle \psi|[a\langle u_n(1)|\varphi_a(1)\rangle|u_n(1)\rangle \otimes |\chi_a(2)\rangle + b\langle u_n(1)|\varphi_b(1)\rangle|u_n(1)\rangle \otimes |\chi_b(2)\rangle] \\ &= |a|^2|\langle u_n(1)|\varphi_a(1)\rangle|^2 + |b|^2|\langle u_n(1)|\varphi_b(1)\rangle|^2. \end{aligned}$$

Va notato che i termini a^*b e ab^* scompaiono in quanto $\langle \chi_a(2)|\chi_b(2)\rangle = 0$.

Questo valore differisce dalla probabilità di ottenere il valore a_n effettuando la misura su uno stato della forma

$$|\psi\rangle = a|\varphi_a\rangle + b|\varphi_b\rangle \quad (3.9)$$

che sia cioè combinazione lineare dei due stati $|\varphi_a\rangle$ e $|\varphi_b\rangle$. Infatti in questo secondo caso troveremmo:

$$P(a_n) = |a|^2|\langle u_n(1)|\varphi_a(1)\rangle|^2 + |b|^2|\langle u_n(1)|\varphi_b(1)\rangle|^2 + \text{crossed terms}$$

dove i crossed terms nascono dall'interferenza tra i due stati e sono proporzionali a a^*b e b^*a . Lo stato (3.9) che non contiene entanglement con stati appartenenti ad altri spazi di Hilbert e che dà luogo ad effetti di interferenza è chiamato stato puro. Si dice invece che il risultato $P(a_n) = |a|^2|\langle u_n(1)|\varphi_a(1)\rangle|^2 + |b|^2|\langle u_n(1)|\varphi_b(1)\rangle|^2$ trovato per lo stato entangled corrisponde a una miscela statistica nella quale gli stati del nostro sistema (in questo caso il sistema 1) contengono entanglement con stati appartenenti a un altro spazio di Hilbert (nel caso di (3.8) allo spazio 2). Da notare che il risultato per $P(a_n)$ non dipende dalla descrizione microscopica degli stati del sistema 2), ma soltanto dai pesi statistici $|a|^2$ e $|b|^2$.

Il concetto di miscela statistica si applica a configurazioni in cui il nostro sistema è "a contatto" con un altro sistema. Ciò avviene ad esempio in presenza di entanglement, come abbiamo mostrato sopra ma anche in presenza di bagno termico.

3.4.5 Matrice densità

L'idea base della matrice densità consiste nel descrivere lo stato di un sistema non più assegnando un vettore dello spazio di Hilbert, ma assegnando un operatore

Caso puro. Se il sistema si trova nello stato $|\psi\rangle$ possiamo introdurre l'operatore

$$\hat{\rho} = |\psi\rangle\langle\psi|$$

A partire dall'operatore $\hat{\rho}$ è possibile calcolare il valore medio di qualsiasi osservabile. Vale infatti la relazione

$$\langle \hat{A} \rangle = \text{tr} \hat{\rho} \hat{A}$$

che si può dimostrare calcolando la traccia su una base completa $|u_k\rangle$ ottenendo

$$\begin{aligned} \text{tr} \hat{\rho} \hat{A} &= \sum_k \langle u_k | \psi \rangle \langle \psi | \hat{A} | u_k \rangle = \\ &= \sum_k \langle \psi | \hat{A} | u_k \rangle \langle u_k | \psi \rangle = \langle \hat{A} \rangle \end{aligned}$$

dove nell'ultima identità abbiamo utilizzato la relazione di completezza.

La probabilità $P(a_n)$ di ottenere il valore a_n effettuando la misura di \hat{A} si ottiene ovviamente scegliendo invece di \hat{A} l'operatore di proiezione $|u_n\rangle\langle u_n|$ sullo stato $|u_n\rangle$.

Alcune proprietà di $\hat{\rho}$:

$$\text{tr} \hat{\rho} = 1 \quad ; \quad \hat{\rho}^2 = \hat{\rho}$$

La matrice densità dello stato puro corrisponde quindi a un operatore di proiezione. E' possibile inoltre calcolare l'evoluzione temporale dell'operatore matrice di densità. Si ha:

$$\begin{aligned} \frac{d\hat{\rho}}{dt} &= \frac{d}{dt} (|\psi\rangle\langle\psi|) \\ &= \frac{1}{i\hbar} \left(\hat{H} |\psi\rangle\langle\psi| - |\psi\rangle\langle\psi| \hat{H} \right) = \frac{1}{i\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}] \end{aligned}$$

Il risultato è simile (ma differente nel segno) all'equazione di Heisenberg $\frac{d\hat{A}_H}{dt} = -\frac{1}{i\hbar} [\hat{H}, \hat{A}_H]$ per gli operatori \hat{A}_H .

Miscela statistica. Se la miscela è caratterizzata dalla probabilità $p_1 \dots p_n$ che il sistema si trovi in $|\psi_1\rangle, \dots |\psi_n\rangle$ (che supponiamo per semplicità ortonormalizzati), con $p_1 + \dots + p_n = 1$ e $p_k \geq 0$ allora il valor medio dell'osservabile \hat{A} sarà dato da

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_k p_k \langle \psi_k | \hat{A} | \psi_k \rangle = \sum_k p_k \text{tr} \hat{\rho}_k \hat{A}$$

dove $\hat{\rho}_k = |\psi_k\rangle\langle\psi_k|$ è l'operatore matrice densità relativa allo stato $|\psi_k\rangle$. Introducendo l'operatore matrice densità nella forma:

$$\hat{\rho} = \sum_k p_k \hat{\rho}_k$$

si ha quindi che il valore medio dell'osservabile \hat{A} corrisponde alla traccia di $\hat{\rho} \hat{A}$:

$$\langle \hat{A} \rangle = \text{tr} \hat{\rho} \hat{A}$$

in analogia con il caso puro. Nota che l'operatore $\hat{\rho}$ opera nello stesso spazio di Hilbert relativo al nostro sistema. Differentemente dal caso puro l'operatore $\hat{\rho}$ non corrisponde però a un operatore di proiezione. Infatti si ha:

$$\hat{\rho}^2 = \sum_{k,\ell} p_k p_\ell \hat{\rho}_k \hat{\rho}_\ell = \sum_k p_k^2 \hat{\rho}_k \neq \hat{\rho}$$

dove abbiamo sfruttato l'ortonormalità degli stati $|\psi_k\rangle$.

L'evoluzione temporale della matrice densità della miscela statistica segue la stessa legge che vale per gli stati puri:

$$\frac{d\hat{\rho}}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}]$$

come segue immediatamente sostituendo a ρ l'espressione $\hat{\rho} = \sum_k p_k \hat{\rho}_k$ e utilizzando l'equazione temporale ubbidita dagli operatori ρ_k corrispondenti a stati puri.

Esempi importanti di matrice densità sono il caso dello stato entangled discusso nel paragrafo precedente ($\hat{\rho} = |a|^2 |\varphi_a\rangle\langle\varphi_a| + |b|^2 |\varphi_b\rangle\langle\varphi_b|$) e il caso della matrice densità di un sistema di molte particelle descritto nell'ensemble canonico della meccanica statistica: $\hat{\rho} = C \sum_n |u_n\rangle\langle u_n| e^{-\beta E_n}$ con $C^{-1} = \sum_n e^{-\beta E_n}$. Ad esempio, utilizzando, l'espressione $\hat{\rho} = |a|^2 |\varphi_a\rangle\langle\varphi_a| + |b|^2 |\varphi_b\rangle\langle\varphi_b|$ per la matrice densità, possiamo calcolare la probabilità $P_n = \text{tr} \hat{\rho} \hat{P}_n$ di ottenere il valore a_n effettuando la misura dell'osservabile \hat{A} , con $\hat{P}_n = |u_n\rangle\langle u_n|$ l'usuale operatore di proiezione. Si ha:

$$P_n = |a|^2 \text{tr} \hat{\rho}_a \hat{P}_n + |b|^2 \text{tr} \hat{\rho}_b \hat{P}_n = |a|^2 |\langle u_n | \varphi_a \rangle|^2 + |b|^2 |\langle u_n | \varphi_b \rangle|^2$$

che coincide con il risultato ottenuto nella sezione precedente.

E' interessante notare che in entrambi i casi le proprietà fisiche del nostro sistema non dipendono dai dettagli microscopici del sistema 2 nel primo caso o da quelli del bagno termico nel secondo caso, ma soltanto dai pesi statistici $|a|^2$ e $|b|^2$ nel primo caso e dai pesi termodinamici $p_n = e^{-\beta E_n} / \sum_n e^{-\beta E_n}$ nel secondo caso.

Capitolo 4

Il momento angolare

Data l'importanza che il momento angolare ha nei problemi di fisica classica, non ci stupirà constatare il ruolo fondamentale che \vec{L} gioca anche in meccanica quantistica. Ciò è dovuto principalmente al fatto che in molti casi di interesse le componenti del momento angolare risultano essere costanti del moto. Questo ha luogo quando l'Hamiltoniana del sistema è invariante per rotazione. Per la trattazione quantistica del problema, assoceremo a ciascuna delle tre componenti L_x, L_y, L_z un operatore, rispettivamente $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$. Una differenza fondamentale tra il caso classico e il caso quantistico è che le tre componenti del momento angolare sono caratterizzati da operatori che non commutano tra di loro (a differenza di quanto accade, ad esempio, per le tre componenti del vettore posizione che invece commutano tra di loro anche in meccanica quantistica). Questa non commutatività, come vedremo, introduce delle proprietà importanti nel comportamento del momento angolare, in particolare è all'origine della quantizzazione dei suoi autovalori. Inoltre la teoria del momento angolare ci porterà in maniera naturale a introdurre il momento angolare di spin, concetto che non ha origine nel moto orbitale delle particelle e non ha un analogo in meccanica classica.

4.1 Regole di commutazione

Le regole di commutazione del momento angolare orbitale \vec{L} seguono dalle regole di commutazione tra gli operatori \hat{x} e \hat{p}_x (e analogamente nelle direzioni y e z). Infatti:

$$\begin{aligned}\hat{L}_x &= \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y \\ \hat{L}_y &= \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z \\ \hat{L}_z &= \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x\end{aligned}$$

e dunque:

$$\begin{aligned}[\hat{L}_x, \hat{L}_y] &= [\hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y, \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z] = [\hat{y}\hat{p}_z, \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z] - [\hat{z}\hat{p}_y, \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z] = \\ &= [\hat{y}\hat{p}_z, \hat{z}\hat{p}_x] - [\hat{y}\hat{p}_z, \hat{x}\hat{p}_z] - [\hat{z}\hat{p}_y, \hat{z}\hat{p}_x] + [\hat{z}\hat{p}_y, \hat{x}\hat{p}_z] = [\hat{y}\hat{p}_z, \hat{z}\hat{p}_x] + [\hat{z}\hat{p}_y, \hat{x}\hat{p}_z] = \\ &= \hat{y}\hat{p}_x[\hat{p}_z, \hat{z}] + \hat{p}_y\hat{x}[\hat{z}, \hat{p}_z] = -i\hbar\hat{y}\hat{p}_x + i\hbar\hat{p}_y\hat{x} = i\hbar\hat{L}_z\end{aligned}$$

In modo analogo possiamo ricavare la regola di commutazione per le altre componenti. Quindi:

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z \quad [\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar\hat{L}_x \quad [\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar\hat{L}_y$$

dove abbiamo convenientemente utilizzato la notazione ciclica $x \rightarrow y \rightarrow z$ etc.. Possiamo, in generale, definire il momento angolare anche per un sistema di più particelle, per il quale

varranno le stesse regole di commutazione, applicate alle componenti del momento angolare totale:

$$\vec{L}_{tot} = \sum_i \hat{L}_i$$

Infatti gli operatori che fanno riferimento a particelle diverse ($i \neq j$) commutano tra loro. Le regole di commutazione sopra descritte caratterizzano le proprietà generali dell'operatore momento angolare, non necessariamente limitate, come vedremo, al momento angolare orbitale, d'ora in avanti indicato con la lettera L . Definiamo quindi il **momento angolare** nell'accezione più generale come quell'operatore, che indicheremo nel seguito con $\vec{J} = (\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z)$, che soddisfa le seguenti regole di commutazione:

$$[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = i\hbar\hat{J}_z \quad [\hat{J}_y, \hat{J}_z] = i\hbar\hat{J}_x \quad [\hat{J}_z, \hat{J}_x] = i\hbar\hat{J}_y$$

Un altro operatore che useremo sistematicamente nello sviluppo del formalismo del momento angolare è il modulo quadro $\vec{J}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2$. E' facile dimostrare che quest'operatore commuta con ciascuna delle tre componenti del momento angolare. Infatti si ha:

$$\begin{aligned} [\vec{J}^2, \hat{J}_x] &= [\hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2, \hat{J}_x] = [\hat{J}_x^2, \hat{J}_x] + [\hat{J}_y^2, \hat{J}_x] + [\hat{J}_z^2, \hat{J}_x] = \hat{J}_y[\hat{J}_y, \hat{J}_x] + [\hat{J}_y, \hat{J}_x]\hat{J}_y + \\ &+ \hat{J}_z[\hat{J}_z, \hat{J}_x] + [\hat{J}_z, \hat{J}_x]\hat{J}_z = -i\hbar\hat{J}_y\hat{J}_z - i\hbar\hat{J}_z\hat{J}_y + i\hbar\hat{J}_z\hat{J}_y + i\hbar\hat{J}_y\hat{J}_z = 0 \end{aligned}$$

e analogamente per le altre componenti.

4.1.1 Autovalori del momento angolare

Siccome l'operatore \vec{J}^2 commuta con \hat{J}_z , possiamo scegliere gli autostati di questi due operatori per costruire una base. La scelta di \hat{J}_z è arbitraria nel senso che potremmo scegliere, in alternativa, le componenti y o x . Tuttavia non possiamo scegliere sia \hat{J}_z che \hat{J}_x (o altre due componenti) in quanto i due operatori non commutano tra di loro e quindi non ammettono una base completa in comune. In letteratura si utilizza di solito la componente z e anche noi seguiremo questa notazione.

La questione importante che vogliamo ora affrontare è: come sono fatti gli autovalori e gli autovettori comuni di \vec{J}^2 e \hat{J}_z ? Per studiare il problema è conveniente introdurre i seguenti due nuovi operatori:

$$\hat{J}_{\pm} = \hat{J}_x \pm i\hat{J}_y$$

per i quali valgono le seguenti regole di commutazione:

- i. $[\hat{J}_z, \hat{J}_{\pm}] = [\hat{J}_z, \hat{J}_x \pm i\hat{J}_y] = i\hbar\hat{J}_y \pm i(-i)\hbar\hat{J}_x = \pm\hbar(\hat{J}_x \pm i\hat{J}_y) = \pm\hbar\hat{J}_{\pm}$;
- ii. $[\hat{J}_+, \hat{J}_-] = [\hat{J}_x + i\hat{J}_y, \hat{J}_x - i\hat{J}_y] = i[\hat{J}_y, \hat{J}_x] - i[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = 2\hbar\hat{J}_z$;
- iii. $[\vec{J}^2, \hat{J}_{\pm}] = 0$, infatti sia \hat{J}_x che \hat{J}_y commutano separatamente con \vec{J}^2 ;

Valgono inoltre le seguenti identità:

- i. $\hat{J}_+\hat{J}_- = (\hat{J}_x + i\hat{J}_y)(\hat{J}_x - i\hat{J}_y) = \hat{J}_x^2 - i\hat{J}_x\hat{J}_y + i\hat{J}_y\hat{J}_x + \hat{J}_y^2 = \vec{J}^2 - \hat{J}_z^2 + \hbar\hat{J}_z$;
- ii. $\hat{J}_-\hat{J}_+ = \vec{J}^2 - \hat{J}_z^2 - \hbar\hat{J}_z$

Osserviamo inoltre che gli autovalori di \vec{J}^2 sono necessariamente non negativi: infatti, scrivendo $\vec{J}^2|\psi\rangle = a|\psi\rangle$, si ha:

$$\langle\psi|\vec{J}^2|\psi\rangle = \left(\langle\psi|\hat{J}_x^2|\psi\rangle + \langle\psi|\hat{J}_y^2|\psi\rangle + \langle\psi|\hat{J}_z^2|\psi\rangle\right) = a$$

D'altra parte, essendo le componenti x , y e z del momento angolare degli operatori autoaggiunti, possiamo scrivere

$$\langle \psi | \hat{J}_x \hat{J}_x | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{J}_x^\dagger \hat{J}_x | \psi \rangle = \| \hat{J}_x | \psi \rangle \|^2$$

e analogamente per le componenti y e z . Quindi concludiamo che a è uguale alla somma di moduli quadri, e deve quindi necessariamente essere non negativa. Nel seguito è conveniente scrivere l'autovalore a nella forma

$$a = j(j+1)\hbar^2, \quad j \geq 0$$

Con tale definizione non c'è nessuna perdita di generalità infatti tale relazione definisce una relazione biunivoca tra i valori non negativi di a e di j . Il numero quantico j verrà spesso chiamato, con abuso di linguaggio, l'autovalore del momento angolare. In realtà l'autovalore di \vec{J}^2 è $\hbar^2 j(j+1)$. Vedremo presto che tale notazione risulta estremamente conveniente. Per quanto riguarda gli autovalori di \hat{J}_z li indicheremo con la forma $\hbar m$. Il problema del calcolo di autovalori e autostati del momento angolare si riduce quindi a ricercare autovettori della forma $|j, m\rangle$ (abbiamo detto, infatti, che \vec{J}^2 e \hat{J}_z sono osservabili compatibili, e dunque ammettono un set completo di autostati comuni) che soddisfano:

$$\begin{aligned} \vec{J}^2 |j, m\rangle &= \hbar^2 j(j+1) |j, m\rangle \\ \hat{J}_z |j, m\rangle &= \hbar m |j, m\rangle \end{aligned}$$

Andiamo ora più nel dettaglio, dimostrando la validità delle seguenti proprietà:

i. $-j \leq m \leq +j$. Considerato che:

$$\langle \hat{J}_+ \hat{J}_- \rangle = \left\| \hat{J}_- |j, m\rangle \right\|^2 \geq 0 \quad (4.1)$$

$$\langle \hat{J}_- \hat{J}_+ \rangle = \left\| \hat{J}_+ |j, m\rangle \right\|^2 \geq 0 \quad (4.2)$$

abbiamo:

$$\begin{aligned} \langle \hat{J}_+ \hat{J}_- \rangle &= \langle j, m | \vec{J}^2 - \hat{J}_z^2 + \hbar \hat{J}_z |j, m\rangle = \langle j, m | \vec{J}^2 |j, m\rangle - \langle j, m | \hat{J}_z^2 |j, m\rangle + \hbar \langle j, m | \hat{J}_z |j, m\rangle \\ &= \hbar^2 j(j+1) - \hbar^2 m^2 + \hbar^2 m = \hbar^2 (j(j+1) - m(m-1)) \geq 0 \\ \langle \hat{J}_- \hat{J}_+ \rangle &= \hbar^2 (j(j+1) - m(m+1)) \geq 0 \end{aligned}$$

Otteniamo quindi un sistema di disequazioni del tipo:

$$\begin{cases} j+m+j^2-m^2 = (j+m)(1+j-m) \geq 0 & \text{(i.)} \\ j-m+j^2-m^2 = (j-m)(1+j+m) \geq 0 & \text{(ii.)} \end{cases}$$

Da (i.) ricaviamo che $m \geq -j$ e $j+1 \geq m$, ossia $-j \leq m \leq j+1$. Da (ii.) ricaviamo invece $m \leq j$ e $m \geq -j-1$, ossia $-j-1 \leq m \leq j$. In definitiva, intersecando i due rispettivi intervalli otteniamo $-j \leq m \leq j$.

ii. se $m = -j$ si ha che $\hat{J}_- |j, -j\rangle = 0$. Infatti, se $m = -j$,

$$\langle j, -j | \hat{J}_+ \hat{J}_- |j, -j\rangle = \hbar^2 (j^2 + j - j^2 - j) = 0$$

Dalla (4.1), per definizione di norma, abbiamo che $\left\| \hat{J}_- |j, -j\rangle \right\|^2 = 0 \Leftrightarrow \hat{J}_- |j, -j\rangle = 0$. Lo stesso ragionamento è valido per l'operatore \hat{J}_+ nel caso in cui $m = j$, come conseguenza della (4.2).

- iii. Se $m > -j$, lo stato $\hat{J}_-|j, m\rangle$ è autovettore di \hat{J}^2 e di \hat{J}_z con autovalori, rispettivamente, $j(j+1)\hbar^2$ e $(m-1)\hbar$. Analogamente, se $m < j$, allora lo stato $\hat{J}_+|j, m\rangle$ è autovettore di \hat{J}^2 e \hat{J}_z con autovalori, rispettivamente, $\hbar^2 j(j+1)$ e $\hbar(m+1)$. Infatti, ricordando che $[\hat{J}^2, \hat{J}_\pm] = 0$, possiamo scrivere:

$$\hat{J}^2 \hat{J}_-|j, m\rangle = \hat{J}_- \hat{J}^2|j, m\rangle = \hbar^2 j(j+1) \hat{J}_-|j, m\rangle$$

Inoltre, valendo la relazione $[\hat{J}_z, \hat{J}_\pm] = \pm\hbar\hat{J}_\pm$, si ha:

$$\hat{J}_z \hat{J}_-|j, m\rangle = \hat{J}_- \hat{J}_z|j, m\rangle - \hbar\hat{J}_-|j, m\rangle = m\hbar\hat{J}_-|j, m\rangle - \hbar\hat{J}_-|j, m\rangle = \hbar(m-1)\hat{J}_-|j, m\rangle$$

La dimostrazione nel caso di $\hat{J}_+|j, m\rangle$ è del tutto analoga. Concludiamo in definitiva che:

$$\hat{J}_z \hat{J}_\pm|j, m\rangle = \hbar(m \pm 1)\hat{J}_\pm|j, m\rangle$$

Riassumendo, abbiamo dimostrato che $-j \leq m \leq j$ e che, applicando \hat{J}_\pm , possiamo alzare o abbassare il valore del numero quantico m . Ne segue che, applicando \hat{J}_+ un numero p di volte si ottengono autostati con autovalore $\hbar(m+p)$. Continuando ad applicare ripetutamente l'operatore \hat{J}_+ si troverebbero pertanto autovalori $m+p$ più grandi di j , violando il teorema i. appena dimostrato. Ne concludiamo quindi che per un valore opportuno di p dev'essere $m+p = j$ e a quel punto non possiamo continuare ad ottenere stati con autovalori più grandi in quanto abbiamo dimostrato che $\hat{J}_+|j, m = j\rangle = 0$. Analogamente, applicando \hat{J}_- un numero q opportuno di volte dev'essere possibile verificare l'identità $m - q = -j$. Da queste considerazioni segue che, sommando e sottraendo i due risultati:

$$m = \frac{q-p}{2} \quad j = \frac{q+p}{2}$$

e dunque m , e quindi anche j , possono essere solamente dei numeri **interi o semi-interi**. In altri termini abbiamo dimostrato che gli autovalori del momento angolare non sono liberi di variare nel continuo, ma sono *quantizzati*. Per ogni valore di j (intero o semi-intero, possiamo costruire $2j+1$ stati con identico valore di j e $-j \leq m \leq j$, ovvero:

$$|j, -j\rangle, |j, -j+1\rangle, \dots, |j, j\rangle$$

Si dice che questi stati formano un multipletto di momento angolare composto da un numero dispari o pari di elementi a seconda che il valore di j sia intero o semi-intero.

4.1.2 Principio di indeterminazione e momento angolare.

Consideriamo un autostato generico di \hat{J}_z : $|j, m\rangle$. In generale, questo non sarà autostato anche di \hat{J}_x e \hat{J}_y , dunque vale il principio di indeterminazione:

$$\Delta\hat{J}_x\Delta\hat{J}_y \geq \frac{1}{2} \left| \langle j, m | [\hat{J}_x, \hat{J}_y] | j, m \rangle \right| = \frac{\hbar}{2} |\langle j, m | \hat{J}_z | j, m \rangle| = \frac{\hbar^2}{2} |m|$$

Calcoliamo esplicitamente il valore di $\Delta\hat{J}_x = \sqrt{\langle \hat{J}_x^2 \rangle - \langle \hat{J}_x \rangle^2}$. Osserviamo che:

$$\langle j, m | \hat{J}_x | j, m \rangle = 0$$

poichè $\hat{J}_x = \frac{\hat{J}_+ + \hat{J}_-}{2}$, e dunque gli elementi di matrice sono nulli. Infatti:

$$\frac{1}{2} \langle j, m | \hat{J}_+ | j, m \rangle + \frac{1}{2} \langle j, m | \hat{J}_- | j, m \rangle = \frac{1}{2} \langle j, m | j, m+1 \rangle + \frac{1}{2} \langle j, m | j, m-1 \rangle = 0$$

in quanto $|j, m\rangle$, $|j, m+1\rangle$ e $|j, m-1\rangle$ sono autostati corrispondenti a autovalori differenti, e dunque sono ortogonali. Quindi:

$$\Delta \hat{J}_x^2 = \langle \hat{J}_x^2 \rangle$$

Notiamo inoltre che $\hat{J}_x^2 = \hat{J}_y^2$. Infatti si ha:

$$\begin{aligned} \hat{J}_x^2 &= \left(\frac{\hat{J}_+ + \hat{J}_-}{2} \right)^2 = \frac{1}{4} (\hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2 + \hat{J}_+ \hat{J}_- + \hat{J}_- \hat{J}_+) \\ \hat{J}_y^2 &= \left(\frac{\hat{J}_+ - \hat{J}_-}{2i} \right)^2 = -\frac{1}{4} (\hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2 - \hat{J}_+ \hat{J}_- - \hat{J}_- \hat{J}_+) \end{aligned}$$

Osserviamo subito che $\langle j, m | \hat{J}_+^2 | j, m \rangle = \langle j, m | \hat{J}_-^2 | j, m \rangle = 0$, e di conseguenza si ha

$$\langle j, m | \hat{J}_+ \hat{J}_- | j, m \rangle + \langle j, m | \hat{J}_- \hat{J}_+ | j, m \rangle = 2 \langle j, m | \hat{J}_x^2 | j, m \rangle = 2 \langle j, m | \hat{J}_y^2 | j, m \rangle$$

da cui verifichiamo l'uguaglianza cercata. Quindi possiamo scrivere

$$\Delta \hat{J}_x^2 = \frac{1}{2} \langle \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 \rangle = \frac{1}{2} \langle \hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 \rangle = \frac{\hbar^2}{2} (j(j+1) - m^2)$$

L'indeterminazione minima su \hat{J}_x si ha quando $m = \pm j$ nel qual caso si ottiene $\Delta \hat{J}_x^2 = \frac{\hbar^2}{2} j$, e dunque le fluttuazioni legate al valore di \hat{J}_x e \hat{J}_y sono presenti per ogni valore di j , tranne che per $j = 0$. Le fluttuazioni relative, invece, nel limite per $j \rightarrow \infty$ divengono sempre meno importanti. Infatti, nel caso in cui $m = j$:

$$\frac{\langle \hat{J}_x^2 \rangle}{\langle \hat{J}_z^2 \rangle} = \frac{1}{2j}$$

Questo significa che nel limite classico di alti valori di j il principio di indeterminazione diviene trascurabile.

4.2 Momento angolare orbitale

Torniamo, a questo punto, ad utilizzare una rappresentazione esplicita dell'operatore momento angolare, considerando il caso del momento angolare orbitale. In questo paragrafo, gli autovalori di \vec{L}^2 verranno indicati con l , mentre quelli di \hat{L}_z con l_z . Per studiare le autofunzioni e gli autovalori dei vari operatori in gioco è conveniente scrivere le singole componenti di \vec{L} utilizzando le coordinate sferiche:

$$\begin{aligned} x &= r \sin \vartheta \cos \varphi \\ y &= r \sin \vartheta \sin \varphi \\ z &= r \cos \vartheta \end{aligned}$$

con $r \geq 0$, $0 \leq \vartheta \leq \pi$ e $0 \leq \varphi \leq 2\pi$. Si ha:

$$\begin{aligned}
\hat{L}_x &= i\hbar \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{\cos \vartheta}{\tan \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\
\hat{L}_y &= i\hbar \left(-\cos \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{\sin \vartheta}{\tan \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\
\hat{L}_z &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \\
\vec{L}^2 &= -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \vartheta^2} + \frac{1}{\tan \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \\
\hat{L}_{\pm} &= \hbar e^{\pm i\varphi} \left(\pm \frac{\partial}{\partial \vartheta} + i \cot \vartheta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)
\end{aligned}$$

Osserviamo che gli operatori \vec{L}^2 e \hat{L}_z non contengono la variabile r , per cui le loro autofunzioni $\psi_{l,l_z}(r, \vartheta, \varphi)$ possono essere scritte nella forma:

$$\psi_{l,l_z}(r, \vartheta, \varphi) = R(r)Y_{l,l_z}(\vartheta, \varphi)$$

dove $R(r)$ è un'arbitraria funzione della variabile radiale e le funzioni angolari $Y_{l,l_z}(\vartheta, \varphi)$ prendono il nome di **armoniche sferiche** e rappresentano una soluzione del sistema di equazioni

$$\begin{cases} \vec{L}^2 |l, l_z\rangle = \hbar^2 l(l+1) |l, l_z\rangle \\ \hat{L}_z |l, l_z\rangle = \hbar l_z |l, l_z\rangle \end{cases}$$

In termini delle funzioni $Y_{l,l_z}(\vartheta, \varphi)$ possiamo quindi scrivere

$$\begin{cases} -\left(\frac{\partial^2}{\partial \vartheta^2} + \frac{1}{\tan \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) Y_{l,l_z}(\vartheta, \varphi) = l(l+1) Y_{l,l_z}(\vartheta, \varphi) \\ -i \frac{\partial}{\partial \varphi} Y_{l,l_z}(\vartheta, \varphi) = l_z Y_{l,l_z}(\vartheta, \varphi) \end{cases}$$

Osserviamo che le armoniche sferiche sono funzioni adimensionali, in quanto la dipendenza da \hbar viene a sparire. Nella nostra trattazione utilizzeremo le armoniche sferiche normalizzate a 1, ovvero:

$$1 = \int |\psi_{l,l_z}(r, \vartheta, \varphi)|^2 d\vec{r} = \int r^2 dr |R(r)|^2 \int d\Omega |Y_{l,l_z}(\vartheta, \varphi)|^2$$

e imporre, per convenienza, che valgano separatamente le normalizzazioni per la parte angolare e quella radiale.

$$\int r^2 |R(r)|^2 dr = 1 \quad \int d\Omega |Y_{l,l_z}(\vartheta, \varphi)|^2 = 1$$

4.2.1 Proprietà delle armoniche sferiche

Siamo ora in grado di illustrare alcune proprietà fondamentali delle armoniche sferiche che andranno a chiarire le nostre conoscenze riguardanti il momento angolare.

- i. I valori accessibili per l ed l_z sono **interi**. Per dimostrarlo, consideriamo l'equazione agli autovalori per la terza componente del momento angolare:

$$-i \frac{\partial}{\partial \varphi} Y_{l,l_z}(\vartheta, \varphi) = l_z Y_{l,l_z}(\vartheta, \varphi)$$

Siccome tale equazione non contiene la derivata rispetto a ϑ la soluzione sarà del tipo:

$$Y_{l,l_z}(\vartheta, \varphi) = F_{l,l_z}(\vartheta)e^{il_z\varphi}$$

Ora, se ricordiamo che l'angolo φ corrisponde all'angolo azimutale, osserviamo che i punti corrispondenti a $\varphi = 0$ e a $\varphi = 2\pi$ coincidono e che devono quindi coincidere anche i valori della funzione d'onda. Ciò deve valere la condizione

$$e^{il_z\varphi} = e^{il_z(\varphi+2\pi)} \Rightarrow e^{i2\pi l_z} = 1 \Leftrightarrow l_z \in \mathbb{Z}$$

Infine, siccome $-l \leq l_z \leq l$, ed l_z può assumere soltanto valori interi, anche l deve necessariamente essere intero.

- ii. Tutti i valori interi di l sono possibili. Per dimostrarlo, costruiremo l'armonica sferica $Y_{l,l}(\vartheta, \varphi)$ che, attraverso l'operatore \hat{L}_- , ci permetterà di descrivere tutte le altre armoniche sferiche ottenibili, scalando di una unità alla volta il valore di l_z , a partire dal valore iniziale $l_z = l$.

Abbiamo dimostrato nel paragrafo precedente, che, in generale $\hat{J}_+|j, j\rangle = 0$. Nel caso del momento angolare orbitale, abbiamo in maniera esplicita che $\hat{L}_+Y_{l,l}(\vartheta, \varphi) = 0$, ovvero:

$$e^{i\varphi} \left(e^{il\varphi} \frac{\partial}{\partial \vartheta} F_{l,l}(\vartheta) + i \cot \vartheta F_{l,l}(\vartheta) \frac{\partial}{\partial \varphi} e^{il\varphi} \right) = 0 \Rightarrow \frac{\partial}{\partial \vartheta} F_{l,l}(\vartheta) - l \frac{\cos \vartheta}{\sin \vartheta} F_{l,l}(\vartheta) = 0$$

la cui soluzione è:

$$F_{l,l}(\vartheta) = \alpha \sin^l(\vartheta)$$

Di conseguenza:

$$Y_{l,l}(\vartheta, \varphi) = \alpha \sin^l(\vartheta)e^{il\varphi}$$

Siamo quindi riusciti a scrivere l'armonica sferica corrispondente a un qualsiasi valore intero l e $l_z = l$. Applicando l'operatore \hat{L}_- a $Y_{l,l}(\vartheta, \varphi)$ si ottiene $Y_{l,l-1}(\vartheta, \varphi)$ e così via.

Alcuni esempi di armoniche sferiche normalizzate a 1 sono:

$$\begin{aligned} Y_{0,0}(\vartheta, \varphi) &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \\ Y_{1,1}(\vartheta, \varphi) &= -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} e^{i\varphi} \sin \vartheta \\ Y_{1,0}(\vartheta, \varphi) &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \vartheta \\ Y_{1,-1}(\vartheta, \varphi) &= \sqrt{\frac{3}{8\pi}} e^{-i\varphi} \sin \vartheta \end{aligned}$$

Andiamo ora ad analizzare altre proprietà delle armoniche sferiche:

- i. *Ortogonalità*:

$$\int d\Omega Y_{l,l_z}^*(\vartheta, \varphi) Y_{l',l'_z}(\vartheta, \varphi) = \delta_{ll'} \delta_{l_z l'_z}$$

questo è vero poichè sono autofunzioni associate ad autovalori differenti.

- ii. *Completezza*: si può dimostrare che ogni $f(\vartheta, \varphi)$ è esprimibile in maniera unica come espansione in serie attraverso armoniche sferiche

$$f(\vartheta, \varphi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{l_z=-l}^{+l} c_{ll_z} Y_{l,l_z}(\vartheta, \varphi)$$

dove

$$c_{l_z} = \int d\Omega Y_{l,l_z}^*(\vartheta, \varphi) f(\vartheta, \varphi)$$

- iii. *Relazione di completezza*: formando un sistema ortonormale completo, le armoniche sferiche soddisfano la relazione di completezza (espressa in coordinate sferiche)

$$\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{l_z=-l}^{+l} Y_{l,l_z}^*(\vartheta, \varphi) Y_{l,l_z}(\vartheta', \varphi') = \delta(\cos \vartheta - \cos \vartheta') \delta(\varphi - \varphi')$$

- iv. *Parità*: L'operatore parità è assegnato mappando $\vec{r} \mapsto -\vec{r}$, che in coordinate sferiche corrisponde a:

$$r \mapsto r \quad \vartheta \mapsto \pi - \vartheta \quad \varphi \mapsto \pi + \varphi$$

In altri termini l'operatore parità non agisce sulle variabili radiali e dunque l'unica trasformazione sulla funzione d'onda avviene sulle armoniche sferiche. Si hanno le seguenti trasformazioni sulle funzioni angolari:

$$\cos \vartheta \mapsto -\cos \vartheta \quad \sin \vartheta \mapsto \sin \vartheta \quad e^{il_z \varphi} \mapsto e^{il_z(\varphi+\pi)} = e^{il_z \pi} e^{il_z \varphi} = (-1)^{l_z} e^{il_z \varphi}$$

dunque la funzione $Y_{l,l}(\vartheta, \varphi) = \sin^l(\vartheta) e^{il\varphi}$ assume il valore:

$$Y_{l,l}(\pi - \vartheta, \pi + \varphi) = (-1)^l \sin^l(\vartheta) e^{il\varphi} = (-1)^l Y_{l,l}(\vartheta, \varphi)$$

Notiamo, a questo punto, che $[\hat{\pi}, \hat{L}_{\pm}] = 0$, in quanto l'operatore \hat{L}_{\pm} , essendo una combinazione di \hat{L}_x e \hat{L}_y è un operatore che non cambia segno per parità e quindi tutti gli stati di uno stesso multipletto l devono avere la stessa parità, fissata da $(-1)^l$.

- v. *Coniugazione*: a causa della loro dipendenza da φ , le armoniche sferiche sono funzioni a valori complessi e si può facilmente mostrare che:

$$[Y_{l,l_z}(\vartheta, \varphi)]^* = (-1)^{l_z} Y_{l,-l_z}(\vartheta, \varphi)$$

dove il fattore $(-1)^{l_z}$ è stato scelto per convenzione.

4.2.2 Equazione di Schrödinger in potenziale centrale

Supponiamo di avere una particella sottoposta ad un campo di forza centrale, ovvero un campo il cui potenziale dipende soltanto dal modulo del vettore \vec{r} : $V = V(r)$. In queste condizioni tutte le componenti del momento angolare (che come abbiamo visto non dipendono dalla coordinata radiale) commutano con l'Hamiltoniana

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(r)$$

In queste condizioni la corrispondente equazione di Schrödinger:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right) \psi_n = E_n \psi_n$$

dove $\psi_n \equiv \psi_n(r, \vartheta, \varphi)$ assume una forma particolarmente semplificata. Infatti, utilizzando l'espressione

$$\nabla^2 = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{r^2} (\vec{r} \times \nabla)^2$$

per il laplaciano scritto in termini delle coordinate sferiche, possiamo esprimere il termine cinetico dell'Hamiltoniana in termini del quadrato del momento angolare

$$\hat{l}^2 = -\hbar^2(\vec{r} \times \nabla)^2$$

e quindi l'equazione di Schrödinger può essere scritta nella forma

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2mr} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\hat{l}^2}{2mr^2} + V(r) \right) \psi_n = E_n \psi_n$$

Osserviamo che, dipendendo il potenziale dal solo raggio, possiamo sempre cercare soluzioni del tipo:

$$\psi_n(r, \vartheta, \varphi) = R_n(r) Y_{l, l_z}(\vartheta, \varphi)$$

dove n rappresenta i numeri quantici che caratterizzano la parte radiale della funzione d'onda, e pertanto l'equazione di Schrödinger assume una forma separabile nelle variabili radiali e angolari:

$$Y_{l, l_z}(\vartheta, \varphi) \left[-\frac{\hbar^2}{2mr} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (rR_n(r)) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} R_n(r) + V(r) R_n(r) \right] = E_n R_n(r) Y_{l, l_z}(\vartheta, \varphi)$$

Semplificando il termine di armonica sferica che compare sia nel termine di sinistra che di destra e introducendo la funzione $u_n(r) = rR_n(r)$ otteniamo la seguente equazione per $u_n(r)$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V(r) \right] u_n(r) = E_n u_n(r) \quad (4.3)$$

Abbiamo quindi ridotto un'equazione tridimensionale ad un'equazione unidimensionale nella variabile r , molto simile ad un'equazione di Schrödinger, con la sola differenza che la particella è in questo caso sottoposta ad un potenziale efficace costituito dalla somma di due componenti:

$$V_{eff}(r) = V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}$$

date dal potenziale fisico esterno $V(r)$ e dal termine centrifugo $\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}$, causato dalla presenza

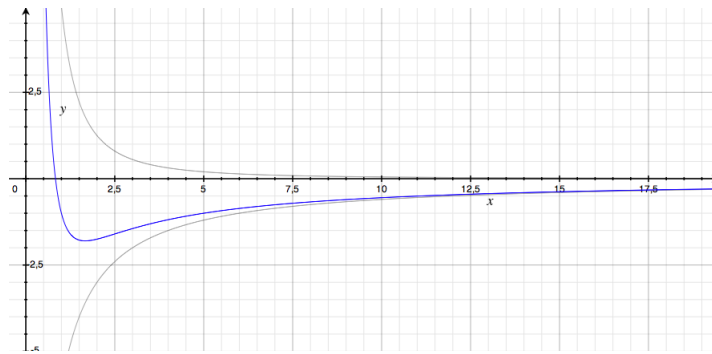


Figura 4.1: Potenziale efficace nel caso di potenziale centrale coulombiano

di momento angolare. A differenza delle equazioni unidimensionali più generali l'equazione per la funzione radiale $u_n(r)$ è definita soltanto per $r \geq 0$. Consideriamo, come esempio di potenziale centrale, il potenziale coulombiano:

$$V(r) = -\frac{e^2}{r}$$

e andiamo ad analizzare le soluzioni per $r \rightarrow 0$ e per $r \rightarrow \infty$.

Proprietà asintotiche Per $r \rightarrow 0$ cerchiamo soluzioni della forma $R_n(r) = cr^s$, ovvero $u_n(r) = cr^{s+1}$. L'equazione (4.3) quindi diventa:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}cs(s+1)r^{s-1} + \frac{\hbar^2}{2m}cl(l+1)r^{s-1} - ce^2r^s = cE_nr^{s+1}$$

dove r^s, r^{s+1} sono infinitesimi di ordine superiore rispetto a r^{s-1} , quindi possiamo trascurarli nel limite per $r \rightarrow 0$ riducendo la nostra equazione a:

$$\frac{\hbar^2}{2m}s(s+1) = \frac{\hbar^2}{2m}l(l+1)$$

La soluzione è dunque $s = l$ e la funzione radiale diventa

$$R(r) = cr^l \quad (4.4)$$

da cui segue che l'effetto repulsivo di allontanamento dal centro causato dal termine centrifugo è tanto più grande quanto maggiore è il momento angolare. La densità di probabilità corrispondente alla nostra particella è pari a:

$$|\psi_n(r, \vartheta, \varphi)|^2 = |R_n(r)|^2 |Y_{l,l_z}(\vartheta, \varphi)|^2 \propto r^{2l} |Y_{l,l_z}(\vartheta, \varphi)|^2$$

che è sempre nulla per $r = 0$, tranne nel caso in cui la particella non possieda momento angolare, cioè se $l = 0$.

Nel limite asintotico $r \rightarrow \infty$, invece, il termine dovuto al potenziale efficace diviene trascurabile, e dunque l'equazione differenziale si riduce a :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2u(r)}{dr^2} = Eu(r) \implies u(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} ce^{-\beta r} \quad (4.5)$$

che fornisce il comportamento asintotico a carattere esponenziale con il parametro $\beta = \sqrt{\frac{2|E|m}{\hbar^2}}$ fissato dal modulo dell'autovalore dell'energia qui supposto negativo al fine di ottenere uno stato legato caratterizzante le soluzioni che decadono a zero all'infinito. Va notato che nel caso di un potenziale di confinamento armonico il decadimento della funzione d'onda a grandi distanze non è esponenziale, ma è di tipo Gaussiano in quanto il potenziale confinante non tende a un valore costante, ma cresce come r^2 .

4.2.3 Atomo di idrogeno

Un atomo di idrogeno consiste di un pesante, ed essenzialmente immobile, protone (che porremmo nell'origine) di carica e , assieme ad un molto più leggero elettrone (di carica $-e$) che viene trattenuto in orbita attorno al protone attraverso la mutua interazione tra le cariche opposte. Dalla legge di Coulomb, l'energia potenziale (in CGS) è:

$$V = -\frac{e^2}{r}$$

e l'equazione radiale ricavata nel paragrafo precedente prende la forma

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2u(r)}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} u(r) - \frac{e^2}{r} u(r) = Eu(r)$$

dove $1/\mu = 1/m_p + 1/m_e$ è la massa ridotta che entra nell'equazione di Schrödinger scritta nel sistema di riferimento del centro di massa. Lo scopo di questo paragrafo è quello di risolvere

quest'equazione e determinare le energie permesse all'elettrone. E' importante notare che il potenziale coulombiano permette di descrivere sia stati nel continuo, corrispondenti a energie $E > 0$ che descrivono lo scattering elettrone-protoni, sia stati legati ad energie $E < 0$. Noi focalizzeremo la nostra attenzione sugli stati legati caratterizzati da valori negativi di E che assicurano il decadimento esponenziale della funzione d'onda come discusso nel paragrafo precedente. Riscriviamo l'equazione per la funzione $u(r)$ nella forma

$$\frac{d^2 u(r)}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} u(r) + \frac{2e^2 \mu}{\hbar^2 r} u(r) - \beta^2 u(r) = 0$$

Siccome dalla (4.5) conosciamo il comportamento asintotico della nostra funzione, allora supponiamo che la soluzione dell'equazione assuma la forma:

$$u(r) = f(r)e^{-\beta r}$$

Osserviamo che

$$\frac{d^2}{dr^2} \left(f(r)e^{-\beta r} \right) = e^{-\beta r} \frac{d^2 f(r)}{dr^2} - 2\beta e^{-\beta r} \frac{df(r)}{dr} + \beta^2 e^{-\beta r} f(r)$$

e andiamo quindi a sostituire il tutto nell'equazione differenziale, ottenendo:

$$e^{-\beta r} f''(r) - 2\beta e^{-\beta r} f'(r) + \beta^2 e^{-\beta r} f(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} e^{-\beta r} f(r) + \frac{2e^2 \mu}{\hbar^2 r} e^{-\beta r} f(r) - \beta^2 e^{-\beta r} f(r) = 0$$

e quindi

$$f''(r) - 2\beta f'(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} f(r) + \frac{2e^2 \mu}{\hbar^2 r} f(r) = 0$$

Quello che vogliamo fare adesso è scrivere $f(r)$ come serie di potenze, facendo attenzione al fatto che conosciamo esattamente il suo comportamento in 0 da (4.4): $u(r) \xrightarrow{r \rightarrow 0} r^{l+1}$. Quindi scriviamo:

$$f(r) = r^{l+1} \sum_{i \geq 0} a_i r^i = \sum_{i \geq 0} a_i r^{l+i+1}$$

con $a_0 \neq 0$. Andiamo a sostituire lo sviluppo nell'equazione:

$$\sum_{i \geq 0} \left[(i+l+1)(i+l)a_i r^{l+i-1} - 2\beta a_i (i+l+1)r^{l+i} - l(l+1)a_i r^{l+i-1} + \frac{2e^2 \mu}{\hbar^2} a_i r^{l+i} \right] = 0$$

Adesso andiamo a sostituire nel primo e nel terzo termine della somma l'indice i con $i+1$:

$$\sum_{i \geq 0} \left[(i+l+2)(i+l+1)a_{i+1} - 2\beta a_i (i+l+1) - l(l+1)a_{i+1} + \frac{2\mu e^2}{\hbar^2} a_i \right] r^{i+l} = 0$$

dove la somma, per il primo ed il terzo termine, dovrebbe partire da $i = -1$, ma siccome i due termini in $i = -1$ si annullano, continua a valere la condizione $i \geq 0$. Imponendo che ogni termine del polinomio si annulli ricaviamo una **formula ricorrente** per i parametri della serie data da:

$$a_{i+1} = a_i \frac{2\beta(i+l+1) - \frac{2\mu e^2}{\hbar^2}}{(i+l+2)(i+l+1) - l(l+1)}$$

che ci permette, una volta assegnato a_0 di conoscerla per ogni valore di i . Quello di cui dobbiamo assicurarci, però, è che la serie, per $r \rightarrow \infty$, non diverga più velocemente di $e^{\beta r}$, in

quanto, altrimenti, la richiesta $R(r) \rightarrow_{r \rightarrow \infty} 0$ non sarebbe soddisfatta. Analizziamo allora il comportamento asintotico della formula di ricorrenza:

$$a_{i+1} \rightarrow_{i \gg 1} a_i \frac{2\beta}{i}$$

proprietà che caratterizza il comportamento della funzione esponenziale $e^{2\beta r}$. Ciò significa che $f(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} e^{2\beta r}$, e dunque che $u(r) \rightarrow e^{\beta r}$. Questo risultato viola la richiesta che la nostra funzione vada a zero all'infinito e l'unico modo per evitare questa situazione è che la serie si interrompa a un certo punto, cioè che esista un valore \bar{i} tale che $a_{\bar{i}} = 0$ per ogni $i \geq \bar{i}$. Così facendo, la serie si interromperà ed il risultato per $f(r)$ sarà semplicemente un polinomio, che rispetta gli attesi comportamenti asintotici. La condizione su \bar{i} è dunque:

$$a_{\bar{i}} = 0 \iff 2\beta(\bar{i} + l + 1) = \frac{2\mu e^2}{\hbar^2}$$

Siccome $\bar{i} + l + 1$ è un intero, poniamo $n = \bar{i} + l + 1$ ed infine, ricordando che $\beta = \sqrt{\frac{2\mu|E|}{\hbar^2}}$, si ha in definitiva che:

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{2n^2 \hbar^2}$$

con $n \geq 1$. Abbiamo quindi dimostrato che i valori dell'energia dell'atomo di idrogeno assumono valori discreti. L'energia dello stato fondamentale, corrispondente al valore $n = 1$, vale $E_0 = -13.6eV$. Per ogni valore di n , detto numero quantico principale, i valori possibili di momento angolare l sono:

$$l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$$

ed inoltre, per ogni l , ci sono $2l + 1$ valori possibili di l_z . Dunque, la **degenerazione totale** di ogni livello energetico E_n è:

$$d(n) = \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2$$

E' interessante notare che la degenerazione dei vari livelli con n fissato e con l diverso è una peculiarità del potenziale coulombiano: infatti, in via del tutto generale, stati con diverso valore di l non sono degeneri. Osserviamo infine che i polinomi caratterizzati dalla formula di ricorrenza che abbiamo calcolato sono noti come i **polinomi di Laguerre**.

4.2.4 Oscillatore armonico in tre dimensioni

Un altro esempio importante di potenziale centrale è dato dall'Hamiltoniana dell'oscillatore armonico in tre dimensioni:

$$H_{3D}^{HO} = \frac{1}{2m} p^2 + \frac{1}{2} m \omega^2 r^2$$

Come nel caso del potenziale coulombiano anche qui gli autostati di H possono essere scritti come prodotto di una funzione $R_{nl}(r)$ della variabile radiale r e di un'armonica sferica $Y_{l_z}(\theta, \phi)$ che dipende soltanto dalle variabili angolari. Gli autostati si possono pertanto scrivere nella forma $|n, l, l_z\rangle$ dove n è chiamato il numero quantico principale e permette di caratterizzare il valore dell'energia, tramite la soluzione dell'equazione di Schrödinger per la funzione radiale. Nel caso dell'oscillatore armonico in 3D la relazione tra l'energia e il numero quantico n è ricavabile facilmente notando che l'Hamiltoniana può essere scritta, in coordinate cartesiane, come la somma di tre Hamiltoniane di oscillatore armonico unidimensionale:

$$H_{3D}^{HO} = H_x^{HO} + H_y^{HO} + H_z^{HO}$$

con

$$H_x^{HO} = \frac{1}{2m}p_x^2 + \frac{1}{2}m\omega^2x^2,$$

$$H_y^{HO} = \frac{1}{2m}p_y^2 + \frac{1}{2}m\omega^2y^2$$

e

$$H_z^{HO} = \frac{1}{2m}p_z^2 + \frac{1}{2}m\omega^2z^2$$

Nel caso 1D abbiamo visto che una semplice procedura per calcolare gli autostati e le autoenergie è basata sull'introduzione degli operatori a_{\pm} che innalzano e abbassano il valore dell'energia di un quanto di energia di oscillatore $\hbar\omega$. In termini dei numeri n_x , n_y e n_z dei quanti di energia associati a ciascun termine H_x^{HO} , H_y^{HO} e H_z^{HO} dell'Hamiltoniana, gli autovalori di H_{3D}^{HO} si possono pertanto scrivere nella forma $E(n_x, n_y, n_z) = \hbar\omega(n_x + n_y + n_z + 3/2)$, quindi, definendo $n = n_x + n_y + n_z$, l'energia si può anche scrivere in termini del numero quantico principale n come

$$E(n) = \hbar\omega\left(n + \frac{3}{2}\right)$$

con $n = 0, 1, \dots$. Il valore $(3/2)\hbar\omega$ fornisce l'energia di punto zero dello stato fondamentale $n = 0$ (nota che, a differenza della notazione utilizzata nell'atomo di idrogeno, lo stato fondamentale corrisponde a $n = 0$ e non a $n = 1$).

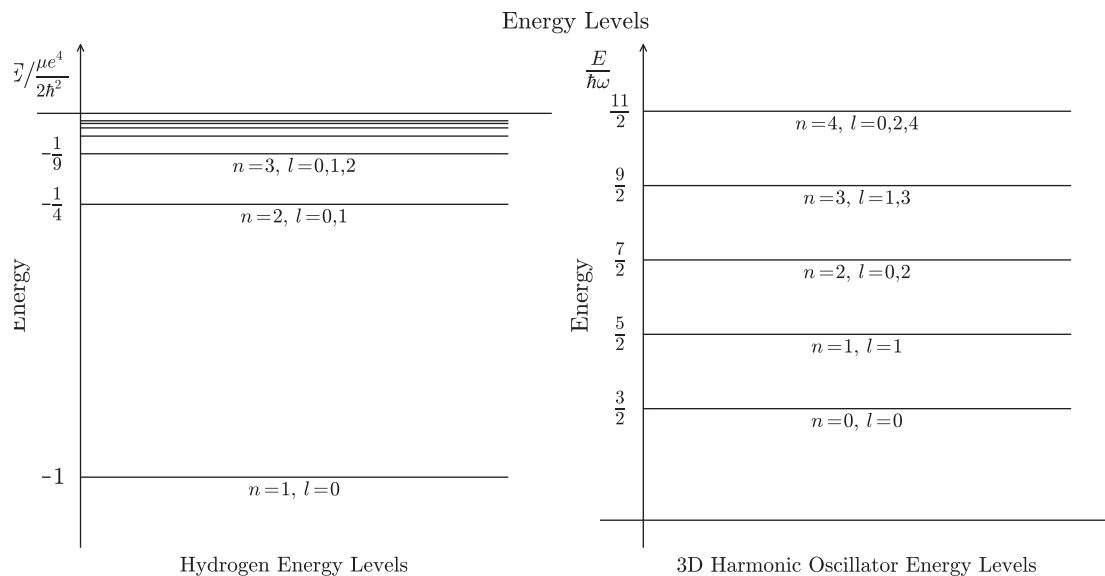
A differenza del caso unidimensionale l'autovalore $E(n)$ definisce più autostati con lo stesso valore di energia (autovalore degenere) in quanto lo stesso valore di n può essere ottenuto con diverse scelte di n_x , n_y e n_z . La degenerazione di ciascun livello energetico E_n è calcolabile facilmente:

$$d = \sum_{n_x=0}^n \sum_{n_y=0}^{n-n_x} = \frac{(n+1)(n+2)}{2}$$

e cresce, ovviamente, al valore di n . All'interno del sottospazio di dimensione d generato dagli stati con la stessa energia possiamo porci il problema di individuare i valori di momento angolare compatibili con il numero quantico principale n . Questo è necessario se vogliamo caratterizzare gli autostati dell'Hamiltoniana nella forma $|n, l, l_z\rangle$. A differenza del caso dell'atomo di idrogeno, dove i valori di l possibili sono $l = 0, 1, \dots, n-1$ con n il corrispondente numero quantico principale, nel caso dell'oscillatore armonico in 3D non tutti valori progressivi di l sono compatibili all'interno dello stesso livello energetico $E(n)$. Questo può essere facilmente capito studiando le proprietà di parità ($\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$) delle funzioni d'onda. Infatti, a differenza dell'atomo di idrogeno, nel caso dell'oscillatore armonico 3D la parità di uno stato è definita univocamente dal valore di n secondo la regola $(-1)^n$. Questo risultato è ricavabile facilmente ricordando che l'operazione di parità modifica l'autofunzione dell'Hamiltoniana unidimensionale H_x^{HO} tramite il fattore $(-1)^{n_x}$ e analogamente nelle altre direzioni. Nel caso 3D, dove le funzioni si possono scrivere come prodotto delle tre funzioni d'onda lungo le tre direzioni, l'effetto dell'operazione di parità sarà quindi caratterizzato dal fattore $(-1)^{n_x}(-1)^{n_y}(-1)^{n_z} = (-1)^n$. Quindi otteniamo che per ogni livello fissato da n solo gli stati con parità $(-1)^n$ sono possibili. Siccome abbiamo dimostrato (vedi lezione sulle armoniche sferiche) che gli autostati del momento angolare hanno parità data da $(-1)^l$, ne concludiamo che, se n è pari, i valori di l possibili sono: $l = 0, 2, \dots, n$. Se invece n è dispari i valori possibili sono $l = 1, 3, \dots, n$. Per consistenza è possibile dimostrare che la degenerazione del livello n è fissata, effettuando la somma sugli stati di differente momento angolare all'interno di ciascun livello e ricordando che la somma su l_z fornisce il fattore $(2l+1)$, dalla formula:

$$d = \sum_l (2l+1) = \frac{(n+1)(n+2)}{2}$$

formula che vale sia nel caso n pari che n dispari e che coincide con il risultato ottenuto sopra utilizzando la rappresentazione dell'Hamiltoniana in coordinate cartesiane.



Gli stessi risultati si possono ottenere anche risolvendo esplicitamente l'equazione di Schrödinger per la funzione radiale, analogamente a quanto fatto per l'atomo di idrogeno. Per la forma esplicita di queste funzioni rimandiamo il lettore a testi più specializzati.

4.2.5 Oscillatore armonico in due dimensioni

In questo paragrafo completiamo la discussione sull'Hamiltoniana dell'oscillatore armonico considerando il caso bidimensionale dove H è data dalla somma di due hamiltoniane di oscillatore lungo le direzioni x e y :

$$H_{2D}^{HO} = H_x + H_y$$

con

$$H_x = \frac{1}{2m}p_x^2 + \frac{1}{2}m\omega^2x^2$$

e

$$H_y = \frac{1}{2m}p_y^2 + \frac{1}{2}m\omega^2y^2$$

Nel caso 1D abbiamo visto che una semplice procedura per calcolare gli autostati e le autoenergie è basata sull'introduzione degli operatori di innalzamento e abbassamento a_{\pm} . Nel caso bidimensionale possiamo introdurre questi operatori sia per la direzione x che per la direzione y :

$$a_{\pm}^x = \frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}} (\mp ip_x + m\omega x)$$

e

$$a_{\pm}^y = \frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}} (\mp ip_y + m\omega y)$$

Ripercorrendo il formalismo sviluppato nel caso 1D troviamo che in termini di questi operatori l'Hamiltoniana H_{2D} si può scrivere nella forma

$$H_{2D} = \hbar\omega (a_+^x a_-^x + a_+^y a_-^y + 1) \quad (4.6)$$

e che gli autovalori si possono scrivere nella forma

$$E(n_x, n_y) = \hbar\omega(n_x + n_y + 1)$$

con $n_x = 0, 1, 2, \dots$ e $n_y = 0, 1, 2, \dots$ (confronta con il caso 3D discusso nel paragrafo precedente). Ne segue che, analogamente al caso 3D, gli autovalori di H_{2D} non sono più non degeneri come nel caso 1D, ma che più scelte di n_x e n_y corrispondono allo stesso valore di energia.

La degenerazione associata con l'Hamiltoniana di oscillatore nel caso 2D riflette una nuova simmetria rispetto al caso 1D. Questa è la simmetria per rotazione nel piano $x-y$ ed è espressa dalla componente z del momento angolare $L_z = xp_y - yp_x$ che è un operatore che commuta con H_{2D} : $[H_{2D}, L_z] = 0$. A differenza del caso 3D solo la componente L_z ha significato in 2D in quanto è l'unica componente del momento angolare che coinvolge solo operatori che agiscono nel piano $x-y$. Questo costituisce una differenza cruciale rispetto all'oscillatore armonico in 3D i cui autostati possono essere descritti utilizzando l'operatore di momento angolare \vec{L}^2 totale oltre che alla terza componente L_z .

In termini degli operatori di abbassamento e innalzamento introdotti sopra l'operatore momento angolare si scrive nella forma

$$L_z = i\hbar(a_-^x a_+^y - a_+^x a_-^y)$$

Dobbiamo quindi cercare gli autovalori di L_z che completeranno, insieme con gli autovalori dell'energia, il set di numeri quantici richiesti per caratterizzare gli stati della base (H_{2D} e L_z formano un sistema completo di osservabili che commutano). Per calcolare gli autovalori di L_z è conveniente introdurre dei nuovi operatori di abbassamento e di innalzamento che corrispondono alla distruzione e creazione di un quanto di oscillatore a simmetria circolare (R) e anticircolare (L). Definiamo i nuovi operatori di abbassamento

$$a_-^R = \frac{1}{\sqrt{2}}(a_-^x - ia_-^y),$$

$$a_-^L = \frac{1}{\sqrt{2}}(a_-^x + ia_-^y)$$

e i corrispondenti operatori di innalzamento

$$a_+^R = \frac{1}{\sqrt{2}}(a_+^x + ia_+^y),$$

$$a_+^L = \frac{1}{\sqrt{2}}(a_+^x - ia_+^y)$$

dove L indica un' eccitazione di tipo anti-circolare (counterclockwise) e R un'eccitazione di tipo circolare (clockwise). I nuovi operatori soddisfano le seguenti relazioni di commutazione

$$[a_-^R, a_+^R] = 1$$

$$[a_-^L, a_+^L] = 1$$

mentre gli altri commutatori $[a_-^R, a_-^R]$, $[a_-^R, a_+^L]$ etc. sono identicamente nulli.

Valgono inoltre le seguenti relazioni:

$$a_+^R a_-^R = \frac{1}{2}(a_+^x a_-^x + a_+^y a_-^y - i a_+^x a_-^y + i a_+^y a_-^x)$$

e

$$a_+^L a_-^L = \frac{1}{2}(a_+^x a_-^x + a_+^y a_-^y + i a_+^x a_-^y - i a_+^y a_-^x)$$

che ci permettono di scrivere sia l'Hamiltoniana che l'operatore di momento angolare in termini dei nuovi operatori R e L :

$$H_{2D} = \hbar\omega(a_+^R a_-^R + a_+^L a_-^L + 1)$$

e

$$L_z = \hbar(a_+^R a_-^R - a_+^L a_-^L)$$

Introducendo i numeri quantici n_R e n_L che corrispondono, rispettivamente, agli autovalori degli operatori $a_+^R a_-^R$ e $a_+^L a_-^L$, l'energia degli autostati dell'Hamiltoniana si può scrivere come

$$E(n_R, n_L) = \hbar\omega(n_R + n_L + 1)$$

mentre il momento angolare diventa

$$L_z(n_R, n_L) = \hbar(n_R - n_L)$$

A questo punto possiamo introdurre i numeri quantici

$$n = n_R + n_L$$

e

$$m = n_R - n_L$$

per cui gli autostati dell'Hamiltoniana che formano una base completa sono classificabili assegnando i numeri quantici n e m e si possono scrivere nella forma $|n, m\rangle$ dove n è il numero quantico principale che definisce il valore dell'energia. Per ogni valore di n i valori possibili di m (che corrispondono a valori diversi del momento angolare) sono dati dalla regola: $m = n, n - 2, n - 4, \dots, -n$. Infatti per ottenere lo stesso valore di energia possiamo ridurre il valore di n_R di un'unità e contemporaneamente aumentare di un'unità il valore di n_L il che ci porta a una riduzione di due unità di momento angolare. Ad esempio, se $n = 1$ i valori possibili del momento angolare sono $m = 1$ e $m = -1$ il che corrisponde a una degenerazione $d = 2$ del livello $n = 1$. Lo spazio vettoriale corrispondente coincide con quello generato dai due stati con $n_x = 0, n_y = 1$ e $n_x = 1, n_y = 0$. In maniera analoga si possono costruire gli stati con numeri quantici più alti. La degenerazione del livello generico n è data dalla semplice formula:

$$d = \sum_{m=-n, -n+2, \dots, n-2, n} 1 = n + 1$$

e coincide, ovviamente, con il risultato ottenuto effettuando la somma sui valori possibili del numero quantico n_x per un valore di n fissato, utilizzando la rappresentazione dell'Hamiltoniana in coordinate cartesiane:

$$d = \sum_{n_x=0}^n 1 = n + 1$$

In maniera analoga al caso unidimensionale e tridimensionale è possibile scrivere esplicitamente anche le funzioni d'onda degli autostati di H_{2D} e L_z . Tali funzioni sono convenientemente scritte come funzioni delle coordinate polari ρ e ϕ definite da:

$$x = \rho \cos \phi$$

$$y = \rho \sin \phi$$

Per la forma esplicita di tali funzioni rimandiamo il lettore a testi più specializzati.

4.3 Operatori scalari e vettoriali

Sia $\vec{A} = (\hat{A}_x, \hat{A}_y, \hat{A}_z)$ una quantità osservabile, associata a un operatore con tre componenti. Diremo che \vec{A} è un **operatore vettoriale** se le sue componenti obbediscono alla seguente regola di commutazione con il momento angolare \vec{L} :

$$[\hat{L}_\alpha, \hat{A}_\beta] = i\hbar \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \hat{A}_\gamma$$

dove $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$ è il tensore di Ricci. Alcuni esempi banali di operatori vettoriali sono il momento angolare stesso \hat{L} , e l'operatore posizione $\vec{r} = (\hat{x}, \hat{y}, \hat{z})$. Per quest'ultimo, infatti si ha, ad esempio:

$$[\hat{L}_x, \hat{y}] = [\hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y, \hat{y}] = i\hbar \hat{z}$$

Un generico operatore \hat{A} si dice invece **operatore scalare** se commuta con \vec{L} . Un esempio di operatore scalare è, come abbiamo già visto in precedenza, \vec{L}^2 , che commuta esattamente con tutte le componenti di \vec{L} . In generale, è vero che se \hat{A} e \hat{B} sono operatori vettoriali allora:

$$[\vec{L}, \vec{A} \cdot \vec{B}] = 0$$

Verifichiamolo (ci limitiamo ad una sola componente, per le altre la dimostrazione è identica):

$$\begin{aligned} [\hat{L}_x, \vec{A} \cdot \vec{B}] &= [\hat{L}_x, \hat{A}_x \hat{B}_x + \hat{A}_y \hat{B}_y + \hat{A}_z \hat{B}_z] = [\hat{L}_x, \hat{A}_y \hat{B}_y + \hat{A}_z \hat{B}_z] = \hat{A}_y [\hat{L}_x, \hat{B}_y] + [\hat{L}_x, \hat{A}_y] \hat{B}_y + \\ &+ \hat{A}_z [\hat{L}_x, \hat{B}_z] + [\hat{L}_x, \hat{A}_z] \hat{B}_z = i\hbar \hat{A}_y \hat{B}_z + i\hbar \hat{A}_z \hat{B}_y - i\hbar \hat{A}_z \hat{B}_y - i\hbar \hat{A}_y \hat{B}_z = 0 \end{aligned}$$

Di conseguenza, operatori come \vec{r}^2 e \vec{p}^2 sono scalari. Va ricordato, tuttavia, che il prodotto di due operatori che non commutano non rappresenta un'osservabile.

Quello che vogliamo dimostrare ora è che per un sistema di N elettroni isolati, l'hamiltoniana è uno scalare rispetto al momento angolare totale del sistema e non lo è, invece, rispetto al momento angolare di una singola particella. Consideriamo dunque l'Hamiltoniana

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_i \frac{\hat{p}_i^2}{2m} - Ze^2 \sum_i \frac{1}{\hat{r}_i} + e^2 \sum_{i < j} \frac{1}{\hat{r}_{ij}}$$

e definiamo il momento angolare totale come

$$\vec{L}_{tot} = \sum_i \vec{l}_i$$

dove \vec{l}_i sono i momenti angolari delle singole particelle e \hat{r}_i e \hat{r}_{ij} sono i moduli del vettore posizione della particella i e del vettore posizione relativa delle particelle i e j . Dimostriamo innanzitutto che il momento angolare di singola particella commuta con $\hat{r}_i = \sqrt{x_i^2 + y_i^2 + z_i^2}$. Prendiamo ad es. la componente x del momento angolare (per comodità scegliamo $i = 1$) e ricordando che $[\partial_y, f(x, y, z)] = \partial_y f(x, y, z)$ si ha:

$$[\hat{l}_{1x}, \hat{r}_1] = -i\hbar [y_1 \partial_{z_1} - z_1 \partial_{y_1}, \sqrt{x_1^2 + y_1^2 + z_1^2}] = -i\hbar \left(\frac{y_1}{r_1} z_1 - \frac{z_1}{r_1} y_1 \right) = 0$$

Il momento angolare di singola particella commuta quindi con il potenziale coulombiano di singola particella, come pure con ogni potenziale che sia funzione dei moduli \hat{r}_i . Inoltre il commutatore tra \hat{l}_1 e i termini di potenziale con $j \neq i$ è zero in quanto gli operatori si riferiscono a particelle diverse. Il momento angolare di singola particella non commuta invece con l'interazione a due corpi che dipende dalle distanze relative, cioè dai moduli \hat{r}_{ij} .

Consideriamo ad esempio il caso $i = 1$ e $j = 2$, cioè il commutatore tra il momento angolare di 1 e il modulo $r_{12} = \sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2}$ del vettore che separa 1 da 2. Si ha:

$$[\hat{l}_{1x}, \hat{r}_{12}] = -i\hbar \left[\frac{y_1}{r_{12}}(z_1 - z_2) - \frac{z_1}{r_{12}}(y_1 - y_2) \right] \neq 0$$

Se a questo termine aggiungiamo anche il contributo dovuto al commutatore di \hat{l}_2 con \hat{r}_{12} si ottiene una cancellazione esatta il che dimostra che il momento angolare totale (in questo caso il momento angolare di 1 più 2) commuta con il modulo della distanza tra 1 e 2 e quindi con qualsiasi funzione di tale distanza.

Diciamo quindi che l'Hamiltoniana del sistema di elettroni interagenti è uno scalare per il momento angolare totale del sistema, ma non per il momento angolare di singola particella. Questo si riflette direttamente sulle leggi di conservazione: Il momento angolare è una quantità che si conserva, mentre ciò non è vero per il momento angolare di una singola particella. Dal punto di vista delle simmetrie possiamo interpretare questo risultato dicendo che l'Hamiltoniana totale è invariante rispetto a una rotazione globale del sistema.

Dimostriamo ora che gli autovalori di un'hamiltoniana scalare non dipendono dalla componente z del momento angolare. Infatti, consideriamo uno stato $|k, l, l_z\rangle$ che sia autostato dell'hamiltoniana:

$$\hat{\mathcal{H}}|k, l, l_z\rangle = E_{k,l,l_z}|k, l, l_z\rangle$$

e applichiamo l'operatore Hamiltoniano allo stato $\hat{L}_\pm|k, l, l_z\rangle$. Questo stato ha componente z del momento angolare uguale a $l_z \pm 1$. Siccome per ipotesi l'Hamiltoniana commuta con il momento angolare (è cruciale che commuti con tutte tre le componenti !) possiamo scrivere:

$$\hat{\mathcal{H}}\hat{L}_\pm|k, l, l_z\rangle = \hat{L}_\pm\hat{\mathcal{H}}|k, l, l_z\rangle = E_{k,l,l_z}\hat{L}_\pm|k, l, l_z\rangle$$

Questo significa che $\hat{L}_\pm|k, l, l_z\rangle$ è autostato di $\hat{\mathcal{H}}$ con la stessa energia E_{k,l,l_z} che caratterizza lo stato con componente z del momento angolare uguale a l_z . Quindi abbiamo dimostrato che $E_{k,l,l_z \pm 1} = E_{k,l,l_z}$, cioè che l'energia associata a un'Hamiltoniana scalare non dipende dal valore di l_z .

Capitolo 5

Lo spin

5.1 L'effetto Zeeman

Andiamo a studiare l'effetto di un campo magnetico costante ed uniforme sui livelli energetici di un atomo. In analogia con la fisica classica l'Hamiltoniana di una particella carica in un campo elettromagnetico è data da

$$\hat{\mathcal{H}}_{sp} = \frac{1}{2m} \left(\vec{p} - \frac{q}{c} \vec{A} \right)^2 + q\varphi$$

dove \vec{A} è il potenziale vettore e φ il potenziale scalare. In presenza di un campo magnetico uniforme possiamo scegliere la gauge $\vec{A} = \frac{1}{2}(\vec{B} \times \vec{r})$ e $\varphi = 0$. Si ha quindi

$$\hat{\mathcal{H}}_{sp} = \frac{1}{2m} \left(\vec{p}^2 + \frac{q^2}{c^2} \vec{A}^2 - 2\frac{q}{c} \vec{p} \cdot \vec{A} \right)$$

con

$$\vec{A} \cdot \vec{p} = \frac{1}{2}(\vec{B} \times \vec{r}) \cdot \vec{p} = \frac{1}{2}(\vec{r} \times \vec{p}) \cdot \vec{B} = \frac{1}{2} \vec{l} \cdot \vec{B}$$

e

$$\vec{A}^2 = \frac{1}{4}(\vec{B} \times \vec{r})^2 = \frac{1}{4}(r^2 B^2 - (\vec{r} \cdot \vec{B})^2)$$

Supponiamo ora che il campo magnetico sia diretto lungo z, cioè $\vec{B} = \mathbf{z}B$ e sia sufficientemente debole da poter trascurare il termine quadratico in \hat{A}^2 , termine che dà origine al fenomeno del diamagnetismo. L'Hamiltoniana complessiva di un sistema di più elettroni prenderà quindi la forma

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 - \frac{e}{2mc} \hat{L}_z B = \hat{\mathcal{H}}_0 - \hat{M}_z B$$

dove $\hat{\mathcal{H}}_0$ è l'hamiltoniana imperturbata (che include anche i termini di interazione degli elettroni con il nucleo e tra di loro), mentre:

$$M_z = \mu_B \frac{\hat{L}_z}{\hbar}$$

è il momento magnetico dove $\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc}$ è detto il **magnetone di Bohr**. Il momento magnetico risulta quindi proporzionale al momento angolare totale del sistema $\hat{L}_z = \sum_i \hat{l}_{iz}$.

Dalla teoria generale sul momento angolare, sappiamo che necessariamente $-L \leq L_z \leq L$ (dove L ed L_z sono rispettivamente i numeri quantici relativi agli autovalori del momento angolare totale e lungo \hat{z}). Questo significa che, in assenza di campo magnetico, fissato L si hanno $2L + 1$ livelli energetici degeneri, in quanto $\hat{\mathcal{H}}$ è scalare, e dunque invariante per

rotazioni (abbiamo dimostrato, infatti, che l'energia associata ad autostati comuni di $\hat{\mathcal{H}}$ e \vec{L}^2 non dipendono da L_z). In presenza di \mathbf{B} , invece, il termine di perturbazione dovuto al campo magnetico fa sì che l'Hamiltoniana non sia più uno scalare e che di conseguenza l'energia dei singoli livelli dipenda anche da L_z . Nel nostro caso il campo magnetico rimuove completamente la degenerazione pur non modificando gli autostati dell'Hamiltoniana che rimangono gli stessi come in assenza di campo magnetico (usiamo qui la notazione L anziché l perchè stiamo considerando il momento angolare totale del sistema anziché quello di singola particella)

$$\hat{\mathcal{H}}|k, L, L_z\rangle = \hat{\mathcal{H}}_0|k, L, L_z\rangle - \mu_B B \frac{\hat{L}_z}{\hbar}|k, L, L_z\rangle = (E_{k,L}^0 - \mu_B B L_z)|k, L, L_z\rangle$$

Cioè:

$$E_{k,L,L_z} = E_{k,L}^0 - \mu_B B L_z$$

dove $E_{k,L}^0$ è l'energia (indipendente da L_z) dello stato in assenza di campo magnetico. Questo significa che i $2L + 1$ stati non sono più degeneri, ma sono separati da un gap di energia dato da:

$$|\Delta E| = |E_{k,L,L_z+1} - E_{k,L,L_z}| = \mu_B B$$

L'effetto di rimozione della degenerazione dei livelli atomici causata dalla presenza di un campo magnetico prende il nome di **effetto Zeeman**.

5.1.1 L'esperimento di Stern-Gerlach

Con l'esperimento di Stern-Gerlach (1922) è stato possibile misurare il momento magnetico degli atomi osservando la loro deflessione in presenza di un campo magnetico non uniforme. Siccome abbiamo visto che il momento magnetico è proporzionale al momento angolare la teoria quantistica prevede l'esistenza di un numero di fasci deflessi uguale a $2L + 1$ e quindi un numero dispari. Inoltre la separazione energetica tra i livelli è fissata dalla legge $\Delta E_L = \mu_B B$.

L'esperimento di Stern-Gerlach, realizzato con atomi di argento, ha mostrato il risultato sorprendente che i livelli energetici sono due (cioè un numero pari anziché dispari e che la distanza tra i livelli è proporzionale al campo magnetico, ma con una legge differente data da

$$\Delta E = g\mu_B B$$

dove g viene detto **fattore giromagnetico** che nel caso dell'esperimento vale $g = 2$. In altri termini l'atomo di argento si comporta come se avesse un momento magnetico dato dall'espressione

$$\mathbf{M}^{\text{spin}} = \frac{2\mu_B \hat{\mathbf{S}}}{\hbar}$$

dove $\hat{\mathbf{S}}$ è un **momento angolare di spin** corrispondente al numero semi-intero $S = 1/2$ a differenza del caso orbitale dove i valori di L sono interi. In generale il momento magnetico è dato dalla somma

$$\mathbf{M} = \mathbf{M}^{\text{orbitale}} + \mathbf{M}^{\text{spin}} = \frac{\mu_B}{\hbar} (\hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\mathbf{S}})$$

del momento magnetico di natura orbitale

$$\mathbf{M}^{\text{orbitale}} = \frac{\mu_B \hat{\mathbf{L}}}{\hbar}$$

e del momento magnetico di spin. Va notato che il momento magnetico totale coinvolge una combinazione dei vettori $\hat{\mathbf{L}}$ e $\hat{\mathbf{S}}$ differente da quella che caratterizza il momento angolare totale

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$$

L'esperimento di Stern Gerlach ha dimostrato che il momento angolare orbitale non è in grado di spiegare le proprietà magnetiche degli atomi che mostrano (come nel caso degli atomi di argento) l'esistenza di una nuova forma di momento angolare, detto per l'appunto momento angolare intrinseco o di spin.

5.2 Spin

5.2.1 Lo spazio degli stati di spin

Consideriamo ora lo spazio di Hilbert \mathcal{L}_2 all'interno del quale è stato descritto fin'ora il sistema quantistico di una particella. L'esperienza (come abbiamo visto) mostra che questa descrizione non è fisicamente adeguata: infatti tale spazio di Hilbert non è sufficiente a rendere conto della struttura fisica delle particelle reali, in quanto queste possiedono una proprietà detta **spin**. Da un punto di vista fisico l'esistenza dello spin significa che la particella possiede un momento angolare intrinseco in aggiunta a quello orbitale e che esistono quindi osservabili non rappresentabili tramite le variabili posizione ed impulso. In questo caso lo spazio di Hilbert che dobbiamo considerare per descrivere gli stati del nostro sistema è più grande e coincide con il prodotto tensoriale:

$$\mathcal{H} = \mathcal{L}_2 \otimes \mathbb{C}^{2s+1}$$

dove \mathbb{C}^{2s+1} è lo **spazio degli stati di spin**. Introduciamo allora, come abbiamo fatto per il momento angolare orbitale, gli operatori di spin S_x , S_y e S_z che seguono le stesse regole di commutazione del momento angolare $[S_x, S_y] = i\hbar S_z$ etc.. Consideriamo quindi i due operatori \vec{S}^2 e \hat{S}_z che sono operatori che commutano e che ammettono quindi una base di autostati in comune. Possiamo allora scegliere come base nello spazio \mathbb{C}^{2s+1} gli stati $|s, s_z\rangle$ che soddisfano le seguenti condizioni:

$$\vec{S}^2 |s, s_z\rangle = \hbar^2 s(s+1) |s, s_z\rangle$$

$$\hat{S}_z |s, s_z\rangle = \hbar s_z |s, s_z\rangle$$

dove il valore di s è fissato dalla natura della particella descritta e pertanto definisce la dimensione $2s+1$ dello spazio \mathbb{C}^{2s+1} . Ad esempio gli elettroni, protoni e neutroni posseggono spin $s = 1/2$ (va ricordato tuttavia che il fattore giromagnetico, che ha valore $g = 2$ per gli elettroni, ha valori differenti per neutroni e protoni).

Al variare di s_z gli stati $|s, s_z\rangle$ formano una base di autostati comuni di \hat{S}_z e \vec{S}^2 . Osserviamo che un generico stato di \mathcal{H} è ottenibile come combinazione lineare di prodotti tensoriali di vettori delle due basi (vedi discussione sugli spazi ottenuti come prodotto tensoriale):

$$|\psi\rangle = \sum_{n, s, s_z} c_{n, s, s_z} |u_n(\mathbf{r})\rangle \otimes |s, s_z\rangle = \sum_{n, s_z} c_{n, s_z} |u_n(\mathbf{r})\rangle \otimes |s, s_z\rangle$$

dove, nella seconda uguaglianza, abbiamo considerato il valore di s fissato dalla natura della particella ($s = 1/2$ per l'elettrone).

In generale la dipendenza dallo spin non si fattorizza rispetto a quella delle coordinate usuali. Questo avviene, per esempio quando si considerano interazioni di tipo spin-orbita, e si ha quindi entanglement tra le variabili orbitali e quelle di spin.

5.2.2 Stati di spin $s = 1/2$ e matrici di Pauli

Il caso $s = 1/2$ è particolarmente importante perchè caratterizza il comportamento di particelle costituenti fondamentali della materia, come l'elettrone, il protone e il neutrone. Rappresentano inoltre il caso più semplice che dà luogo a uno spazio vettoriale di spin di dimensione uguale a 2. Nel caso di particelle a spin $s = \frac{1}{2}$ l'autostato $|s, s_z\rangle$ viene indicato con $|\pm\rangle$, a seconda del fatto che rappresenti $s_z = +\frac{1}{2}$ oppure $s_z = -\frac{1}{2}$. Quindi avremo che:

$$\vec{S}^2|\pm\rangle = \frac{3}{4}\hbar^2|\pm\rangle$$

$$\hat{S}_z|\pm\rangle = \pm\frac{\hbar}{2}|\pm\rangle$$

Possiamo inoltre costruire gli operatori di salita e discesa $\hat{S}_\pm = \hat{S}_x \pm i\hat{S}_y$ tali che:

$$\hat{S}_+|+\rangle = 0 \quad \hat{S}_+|-\rangle = \hbar|+\rangle$$

$$\hat{S}_-|-\rangle = 0 \quad \hat{S}_-|+\rangle = \hbar|-\rangle$$

dove gli stati $|+\rangle$ e $|-\rangle$, ortogonali tra di loro, sono assunti normalizzati a 1: $\langle+|+\rangle = \langle-|-\rangle = 1$. Le relazioni soprascritte seguono quindi immediatamente dall'identità $\langle-|\hat{S}_-\hat{S}_+|-\rangle = \langle+|\hat{S}_+\hat{S}_-|+\rangle = \hbar^2$.

Utilizzando per gli stati $|\pm\rangle$ di \hat{S}_z la notazione vettoriale

$$|+\rangle \equiv \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad |-\rangle \equiv \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

possiamo rappresentare gli operatori di spin in forma matriciale mediante matrici 2×2 . L'operatore \hat{S}_z è ovviamente diagonale in questa base ed è rappresentato dalla matrice del tipo:

$$\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Gli altri operatori \hat{S}_x e \hat{S}_y sono rappresentati, utilizzando la stessa base, dalle matrici

$$\hat{S}_x = \frac{1}{2}\hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

e

$$\hat{S}_y = \frac{1}{2}\hbar \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$$

E' facile infatti dimostrare che gli operatori di cui sopra obbediscono alle regole di commutazione del momento angolare. E' altresì immediato verificare che gli operatori di spin **anticommutano** tra di loro, cioè che valgono le identità

$$\{\hat{S}_x, \hat{S}_y\} = \{\hat{S}_y, \hat{S}_z\} = \{\hat{S}_z, \hat{S}_x\} = 0$$

dove abbiamo definito l'anticommutatore tra due operatori secondo la definizione

$$\{\hat{A}, \hat{B}\} \equiv \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A}$$

Vale inoltre la proprietà che il prodotto di una delle componenti di spin per se stessa è proporzionale all'operatore identità:

$$\hat{S}_x^2 = \hat{S}_y^2 = \hat{S}_z^2 = \frac{\hbar^2}{4}\hat{1}$$

E' infine utile introdurre le cosiddette **matrici di Pauli** σ_i definite da

$$\hat{S}_i = \frac{\hbar}{2} \sigma_i$$

la cui struttura matriciale e le regole di commutazione e anticommutazione seguono direttamente da quelle degli operatori di spin:

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$$

$$\hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\hat{1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

e

$$\hat{\sigma}_x^2 = \hat{\sigma}_y^2 = \hat{\sigma}_z^2 = \hat{1}$$

$$\{\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y\} = \{\hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z\} = \{\hat{\sigma}_z, \hat{\sigma}_x\} = 0$$

e

$$[\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y] = 2i\hat{\sigma}_z \text{ etc..}$$

Riprendiamo ora in considerazione anche i gradi di libertà orbitali della nostra particella. Abbiamo già detto che in presenza di spin gli stati della nostra particella vanno descritti nell'ambito di uno spazio vettoriale più grande, definito dal prodotto tensoriale tra lo spazio delle funzioni d'onda che dipendono dalle variabili orbitali e dal nuovo spazio degli stati di spin di dimensione $2s+1$ discusso sopra. Possiamo scegliere, come base per lo spazio vettoriale complessivo, stati scritti nella forma $|u_i\rangle \otimes |s_z\rangle$ dove ora considereremo il caso $s = 1/2$ e quindi $s_z = \pm 1/2$ (l'indice s è stato omissso qui in quanto è una costante all'interno del nostro spazio di spin ed è fissato per ogni tipo di particella). L'elemento generico dello spazio vettoriale complessivo può essere quindi scritto nella forma

$$|\psi\rangle = \sum_i (c_{i+}|u_i\rangle \otimes |+\rangle + c_{i-}|u_i\rangle \otimes |-\rangle)$$

Usando la notazione vettoriale (nello spazio dello spin) introdotta sopra per gli stati di spin-up e spin-down possiamo riscrivere lo stato $|\psi\rangle$ nella forma vettoriale a due componenti

$$|\psi\rangle = \begin{pmatrix} \psi_+(\mathbf{r}) \\ \psi_-(\mathbf{r}) \end{pmatrix},$$

detta anche **spinore**, con $\psi_{\pm}(\mathbf{r}) = \sum_i c_{i\pm} u_i(\mathbf{r})$. Quest'espressione mostra che lo stato di una particella di spin $1/2$ è definito da due funzioni d'onda, una per componente spin-up e una per quella spin-down.

Il prodotto scalare tra due spinori $|\varphi\rangle$ e $|\psi\rangle$ prende la forma

$$\langle\varphi|\psi\rangle := \int d\mathbf{r} (\varphi_+^*(\mathbf{r}), \varphi_-^*(\mathbf{r})) \begin{pmatrix} \psi_+(\mathbf{r}) \\ \psi_-(\mathbf{r}) \end{pmatrix} = \int d\mathbf{r} (\varphi_+^*(\mathbf{r})\psi_+(\mathbf{r}) + \varphi_-^*(\mathbf{r})\psi_-(\mathbf{r}))$$

Il formalismo spinoriale e' particolarmente utile quando l'Hamiltoniana possiede dei termini che accoppiano lo spazio delle variabili orbitali con quello delle variabili di spin. Ad esempio consideriamo un'interazione spin-orbita scritta nella forma

$$\hat{V}_{so} = a \mathbf{l} \cdot \boldsymbol{\sigma} \quad (5.1)$$

Ricordando la forma delle matrici di Pauli possiamo scrivere l'applicazione dell'operatore V_{so} su un generico spinore nella forma:

$$\begin{aligned} V_{so} \begin{pmatrix} \psi_+(\mathbf{r}) \\ \psi_-(\mathbf{r}) \end{pmatrix} &= a \left[\begin{pmatrix} 0 & l_x \\ l_x & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & -il_y \\ il_y & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} l_z & 0 \\ 0 & -l_z \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} \psi_+(\mathbf{r}) \\ \psi_-(\mathbf{r}) \end{pmatrix} \\ &= a \left[\begin{pmatrix} l_x \psi_-(\mathbf{r}) \\ l_x \psi_+(\mathbf{r}) \end{pmatrix} - i \begin{pmatrix} l_y \psi_-(\mathbf{r}) \\ -l_y \psi_+(\mathbf{r}) \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} l_z \psi_+(\mathbf{r}) \\ -l_z \psi_-(\mathbf{r}) \end{pmatrix} \right] \end{aligned}$$

Quest'espressione mostra esplicitamente che l'operatore di spin-orbita "mescola" le componenti spin-up e spin-down della funzione d'onda.

5.3 Composizione di momenti angolari

Abbiamo visto in un paragrafo precedente che il momento angolare orbitale di un sistema di due particelle si esprime come:

$$\vec{L} = \vec{L}_1 + \vec{L}_2$$

Abbiamo visto inoltre, però, che le particelle potrebbero possedere anche uno spin non nullo. Quindi definiamo il momento angolare totale di una particella come

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

Nel caso di un sistema di due elettroni il momento angolare totale sarà quindi dato da:

$$\vec{J} = \vec{J}_1 + \vec{J}_2 = \vec{L}_1 + \vec{L}_2 + \vec{S}_1 + \vec{S}_2$$

L'introduzione del momento angolare totale, che include anche lo spin è particolarmente importante in presenza di interazioni che accoppiano i gradi di libertà orbitali con quelli di spin, come ad esempio l'interazione di spin orbita. Infatti in questo caso l'Hamiltoniana è uno scalare per il momento angolare totale e non per quello orbitale, nè per quello di spin che non possono pertanto essere usati, singolarmente, come buoni numeri quantici (in generale per buoni numeri quantici intendiamo quelli che ci permettono di classificare gli autostati dell'Hamiltoniana del sistema e che quindi caratterizzano gli autovalori di operatori che commutano con H). E' quindi importante conoscere le regole per addizionare i momenti angolari in Meccanica Quantistica, cioè per costruire gli autostati e gli autovalori di \vec{J}^2 e J_z partendo dalla conoscenza degli autostati e autovalori dei singoli termini (orbitale, spin, o di più particelle) che costituiscono il momento angolare totale.

5.3.1 Composizione di due spin 1/2

Consideriamo il problema della somma dei momenti angolare nel caso più semplice di due elettroni in assenza di momento angolare orbitale. In quest'ultima situazione, gli stati possibili del sistema sono i seguenti:

$$|+, +\rangle, |+, -\rangle, |-, +\rangle, |-, -\rangle$$

che indicheremo in maniera generale con $|\varepsilon_1, \varepsilon_2\rangle$. Ci chiediamo ora quali siano gli autostati e gli autovalori del momento angolare totale. Osserviamo inoltre che tutti gli stati che abbiamo scritto sono autostati di \hat{S}_z (facendo attenzione al fatto che, ad esempio, \hat{S}_1^z agisce soltanto su ε_1):

$$\hat{S}_z|\varepsilon_1, \varepsilon_2\rangle = (\hat{S}_1^z + \hat{S}_2^z)|\varepsilon_1, \varepsilon_2\rangle = \hat{S}_1^z|\varepsilon_1, \varepsilon_2\rangle + \hat{S}_2^z|\varepsilon_1, \varepsilon_2\rangle = \frac{\hbar}{2}(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)|\varepsilon_1, \varepsilon_2\rangle$$

Dunque il numero quantico che descrive il sistema composto è $\varepsilon = (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)/2$, dove, chiaramente, per $|+, +\rangle$ $\varepsilon = 1$, per $|+, -\rangle$ e $|-, +\rangle$ $\varepsilon = 0$ ed infine per $|-, -\rangle$ $\varepsilon = -1$. Gli stessi stati sono inoltre autostati anche degli operatori \vec{S}_1^2 e \vec{S}_2^2 infatti:

$$\vec{S}_1^2|\varepsilon_1, \varepsilon_2\rangle = \frac{3}{4}\hbar^2|\varepsilon_1, \varepsilon_2\rangle$$

e analogamente per \vec{S}_2^2 . Tali stati non sono, però, autostati dello spin totale $\vec{S}^2 := (\vec{S}_1 + \vec{S}_2)^2$. Quello che vogliamo fare ora è cercare una base di autostati del momento angolare totale \vec{S}^2 e di \hat{S}_z . Scriviamo:

$$\vec{S}^2 = \vec{S}_1^2 + \vec{S}_2^2 + 2\vec{S}_1\vec{S}_2$$

Osserviamo inoltre che:

$$2\hat{S}_1\hat{S}_2 = 2\hat{S}_1^z\hat{S}_2^z + \hat{S}_1^+\hat{S}_2^- + \hat{S}_1^-\hat{S}_2^+$$

Consideriamo ora lo stato $|+, +\rangle$: vogliamo dimostrare che questo è autostato anche di \vec{S}^2 . Infatti:

$$\begin{aligned} \vec{S}^2|+, +\rangle &= \vec{S}_1^2|+, +\rangle + \vec{S}_2^2|+, +\rangle + 2\hat{S}_1^z\hat{S}_2^z|+, +\rangle + \hat{S}_1^+\hat{S}_2^-|+, +\rangle + \hat{S}_1^-\hat{S}_2^+|+, +\rangle = \\ &= \frac{3}{4}\hbar^2|+, +\rangle + \frac{3}{4}\hbar^2|+, +\rangle + 2\frac{\hbar^2}{4}|+, +\rangle + \hat{S}_1^+\hat{S}_2^-|+, +\rangle + \hat{S}_1^-\hat{S}_2^+|+, +\rangle \end{aligned}$$

Ora osserviamo che:

$$\hat{S}_1^+\hat{S}_2^-|+, +\rangle = \hat{S}_1^+|+, -\rangle = 0 \quad \hat{S}_1^-\hat{S}_2^+|+, +\rangle = 0$$

in quanto non possiamo aumentare lo spin di una particella che si trova già nello stato $|+\rangle$. In conclusione otteniamo

$$\vec{S}^2|+, +\rangle = 2\hbar^2|+, +\rangle$$

che implica $s(s+1) = 2 \Leftrightarrow s = 1$. Quindi *la somma di due spin semi-interi porta ad uno spin intero, in questo caso uguale a 1*. Utilizzando la notazione $|s, s_z\rangle$ per gli autostati dello spin totale e sapendo che in questo caso $s = 1$, abbiamo:

$$|s = 1, s_z = 1\rangle \equiv |1, 1\rangle = |+, +\rangle$$

Se applichiamo a questo stato l'operatore di abbassamento $\hat{S}_1^- + \hat{S}_2^-$ che, secondo le regole generali discusse per il momento angolare, ci porterà allo stato $|s = 1, s_z = 0\rangle$, otteniamo:

$$\vec{S}_-|+, +\rangle = (\hat{S}_1^- + \hat{S}_2^-)|+, +\rangle = \hbar(|-, +\rangle + |+, -\rangle)$$

che, una volta normalizzato, diviene $\frac{1}{\sqrt{2}}(|-, +\rangle + |+, -\rangle)$. Applicando ulteriormente l'operatore \vec{S}_- otterremo uno stato proporzionale a $|-, -\rangle$. Quindi, gli stati con $s = 1$ sono:

$$\begin{cases} |1, 1\rangle = |+, +\rangle \\ |1, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+, -\rangle + |-, +\rangle) \\ |1, -1\rangle = |-, -\rangle \end{cases}$$

Questo stato viene detto **tripletto di spin**. Rimane ancora uno stato da considerare, ortogonale a tutti gli stati del tripletto, ovvero $|+, -\rangle - |-, +\rangle$ e contraddistinto da spin nullo. Infatti:

$$\begin{aligned}\vec{S}^2(|+, -\rangle - |-, +\rangle) &= \frac{3\hbar^2}{2}(|+, -\rangle - |-, +\rangle) - 2\frac{\hbar^2}{4}|+, -\rangle + 2\frac{\hbar^2}{4}|-, +\rangle + \\ &+ \hat{S}_1^+ \hat{S}_2^- |+, -\rangle - \hat{S}_1^+ \hat{S}_2^- |-, +\rangle + \hat{S}_1^- \hat{S}_2^+ |+, -\rangle - \hat{S}_1^- \hat{S}_2^+ |-, +\rangle = \\ &= \hbar^2 \left(\frac{3}{2} - \frac{1}{2} \right) (|+, -\rangle - |-, +\rangle) - \hbar^2 |+, -\rangle + \hbar^2 |-, +\rangle = 0\end{aligned}$$

Di conseguenza, nella notazione $|s, s_z\rangle$ si ha:

$$|s = 0, s_z = 0\rangle \equiv |0, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+, -\rangle - |-, +\rangle)$$

e questo stato è detto **singoletto di spin**. Questo significa che *due particelle di spin $s = \frac{1}{2}$ in configurazione di singoletto hanno spin totale nullo*. Lo stato di singoletto rappresenta un caso esplicito di entanglement in cui lo spin della particella non è descrivibile da uno stato puro ed è per l'appunto entangled con lo spin della particella 2.

Gli stati di tripletto sono simmetrici per scambio delle due particelle, mentre lo stato di singoletto è antisimmetrico. Le proprietà di simmetria per scambio sono importanti nei problemi a più corpi e danno luogo a classificazioni differenti degli stati coinvolgenti particelle appartenenti a statistiche diverse (vedi discussione nei paragrafi successivi).

5.3.2 Somma di momenti angolari generici

Il problema della composizione di due spin $s = \frac{1}{2}$ è un semplice esempio di un problema più generale: combinando due momenti angolari qualsiasi \vec{J}_1 e \vec{J}_2 (che possono riferirsi al momento angolare orbitale o allo spin, a una o più particelle) come sono fatti gli autostati e gli autovalori del momento angolare totale? Consideriamo allora l'operatore

$$\vec{J} = \vec{J}_1 + \vec{J}_2$$

Al fine di costruire una base fatta di autostati del momento angolare totale e della sua componente z , partiamo da una base costituita da autostati di $\vec{J}_1^2, \hat{J}_1^z, \vec{J}_2^2$ e \hat{J}_2^z :

$$|j_1, j_2, m_1, m_2\rangle$$

La dimensione dello spazio vettoriale descritto da questi stati è evidentemente uguale a $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$. Siccome sappiamo dalla teoria generale sul momento angolare che $-j \leq m \leq j$, andiamo dapprima a costruire lo stato con m massimo, ovvero $|j_1, j_2, j_1, j_2\rangle$. Osserviamo che tale stato non solo è autostato di \hat{J}_z con autovalore $\hbar(j_1 + j_2)$:

$$\hat{J}_z |j_1, j_2, j_1, j_2\rangle = (\hat{J}_1^z + \hat{J}_2^z) |j_1, j_2, j_1, j_2\rangle = \hbar(j_1 + j_2) |j_1, j_2, j_1, j_2\rangle$$

ma è anche autostato del momento angolare totale $\vec{J}^2 = \vec{J}_1^2 + \vec{J}_2^2 + 2\hat{J}_1^z \hat{J}_2^z + \hat{J}_1^+ \hat{J}_2^- + \hat{J}_1^- \hat{J}_2^+$. Infatti notando che gli operatori \hat{J}_1^+ e \hat{J}_2^+ danno zero in quanto lo stato ha momento angolare (componente z) massimo per entrambi le componenti 1 e 2, si ottiene facilmente

$$\begin{aligned}\vec{J}^2 |j_1, j_2, j_1, j_2\rangle &= \hbar^2 (j_1(j_1 + 1) + j_2(j_2 + 1) + 2j_1 j_2) |j_1, j_2, j_1, j_2\rangle = \\ &= \hbar^2 (j_1 + j_2)(j_1 + j_2 + 1) |j_1, j_2, j_1, j_2\rangle\end{aligned}$$

dal che si deduce che lo stato $|j_1, j_2, j_1, j_2\rangle$ è autostato del momento angolare totale \vec{J}^2 con autovalore corrispondente al numero quantico $j = j_1 + j_2$. Questo stato, che ha anche autovalore $\hbar(j_1 + j_2)$ della terza componente del momento angolare \hat{J}_z , è il "capostipite di un multipletto di momento angolare contenente $2(j_1 + j_2) + 1$ stati che si ottengono applicando direttamente allo stato $|j_1, j_2, j_1, j_2\rangle$ l'operatore di abbassamento $\hat{J}_- = \hat{J}_{1-} + \hat{J}_{2-}$. Mediante semplice costruzione geometrica (vedi figura 5.1)) si può mostrare che esistono solamente multipletti con $|j_1 - j_2| \leq j \leq j_1 + j_2$. Questi multipletti formano dunque la base di autostati del momento angolare totale all'interno dello spazio vettoriale iniziale che ha dimensione $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$. Infatti se consideriamo gli stati di ciascun multipletto e sommiamo su tutti i multipletti, cioè consideriamo la somma

$$\sum_{j=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} (2j+1) = (2j_1+1)(2j_2+1)$$

si riottiene lo stesso risultato per la dimensione dello spazio, come ovviamente deve essere.

Consideriamo un esempio concreto, ad esempio quello di una particella con spin $s_1 = 1$ ed una con spin $s_2 = 2$. In questo caso abbiamo che $|s_1 - s_2| = 1$ e $s_1 + s_2 = 3$. Quindi tutti gli spin ottenibili sono quei valori interi compresi nell'intervallo $[1, 3]$.

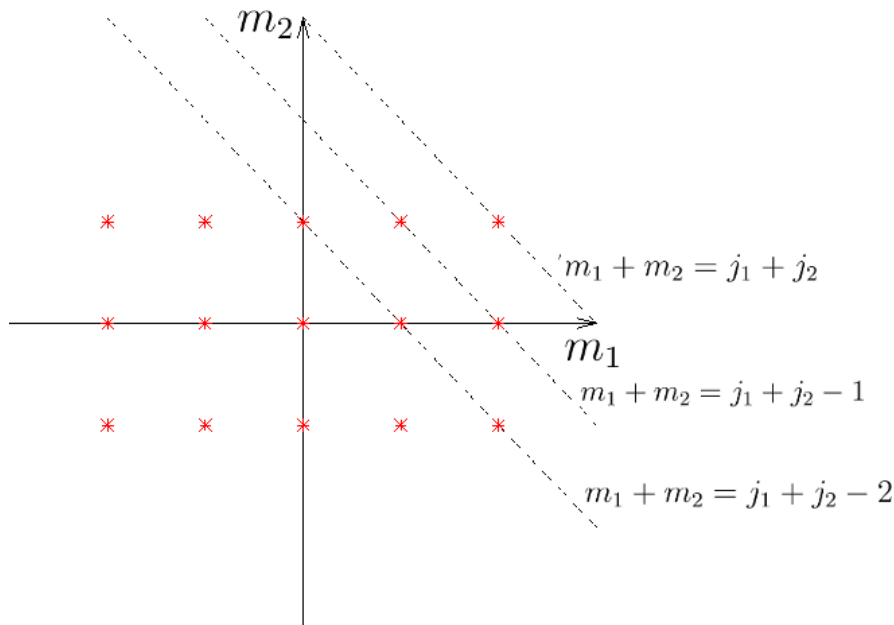


Figura 5.1: Stati di momento angolare m_1 e m_2 . Le linee tratteggiate oblique rappresentano valori con $m_1 + m_2$ costante.

5.3.3 Statistica fermionica e bosonica: principio di esclusione di Pauli

Partiamo dall'atomo di idrogeno. L'elettrone occupa, nello stato fondamentale di energia più bassa, lo stato $n = 1$. Questo stato non possiede momento angolare orbitale, ed è non-degenere se consideriamo soltanto le coordinate orbitali. L'esistenza dello spin ($s = 1/2$) ci permette di avere 2 stati con $n = 1$: uno con lo spin in su e uno con lo spin in giù. Cosa succede se consideriamo due elettroni e trascuriamo per il momento l'interazione tra di essi? A questo punto entra in gioco il **Principio di Esclusione di Pauli** (1925) che stabilisce che due elettroni **non** possono occupare lo stesso stato di singola particella. Nel caso in questione i due elettroni possono ancora stare nello stato $n = 1$, ma uno occuperà lo stato di spin up e l'altro lo stato di spin down. Se aggiungiamo un terzo elettrone questo dovrà necessariamente occupare uno stato orbitale quantico più elevato, ad es. $n = 2$ per soddisfare il principio di Pauli.

Il principio di esclusione di Pauli può essere formulato dicendo che la funzione d'onda di due elettroni dev'essere **antisimmetrica** per scambio dei due elettroni. Quindi, nel caso dell'atomo di elio, se i due elettroni occupano lo stesso stato orbitale $n = 1$ (e quindi sono simmetrici per scambio delle coordinate orbitali \vec{r}_1 e \vec{r}_2 , allora la funzione d'onda dev'essere antisimmetrica per scambio degli spin. In questo caso lo stato dei due spin dovrà corrispondere allo stato di singoletto discusso nei paragrafi precedenti con $S = 0$.

Il principio di esclusione di Pauli ha implicazioni profonde nella fisica dei sistemi a molte particelle. Si applica a tutte le particelle appartenenti alla cosiddetta categoria dei fermioni (statistica di Fermi-Dirac). Vale la legge spin-statistica: se lo spin di una particella è semintero allora la particella è un fermione. Altrimenti appartiene ad un'altra categoria: quella dei Bosoni che ubbidiscono alla statistica di Bose-Einstein. Le regole della statistica quantistica si applicano anche a particelle che sono costituite, al loro, interno, da più particelle. Questo è il caso degli atomi che possiedono al loro interno un certo numero di fermioni (elettroni, protoni, neutroni). Se il numero totale dei fermioni è dispari allora la particella è un fermione (sommando un numero dispari di volte momenti angolari semi-interi, utilizzando le regole di addizione descritte nei paragrafi precedenti, si ottiene sempre un valore semi-intero). Se invece il numero di fermioni è pari allora la particella è un bosone (sommando un numero pari di volte momenti angolari semi-interi si ottiene sempre un valore intero). I bosoni non ubbidiscono al principio di esclusione di Pauli e hanno pertanto la caratteristica importante di poter occupare un unico stato di singola particella dando luogo al fenomeno della condensazione di Bose-Einstein.

Esempi importanti di fermioni sono: elettrone, protone, neutrone, atomo di deuterio (è composto da un elettrone, un protone, un neutrone), atomo di He3 (è composto da due elettroni, due protoni e un neutrone).

Esempi importanti di bosoni sono: atomo di idrogeno (un elettrone e un protone), atomo di He4 (due elettroni, due protoni, due neutroni).

La differenza di statistica ubbidita da He3 e He4 è particolarmente importante dal punto di vista termodinamico. Infatti è noto che un sistema composto da atomi di He4 diventa superfluido a temperature basse, mentre un sistema composto da atomi di He3 esibisce comportamenti termodinamici completamente diversi, nonostante le proprietà chimiche e le interazioni interatomiche siano uguali nei due casi. Ad esempio l'He3 diventa superfluido a temperature molto più basse (circa un fattore mille) rispetto all'He4.

Particelle composte da molti fermioni possono essere considerate come particelle elementari solo se i gradi di libertà interni non sono eccitati in maniera significativa, cioè, ad esempio, se la temperatura è molto più bassa della loro energia di ionizzazione (divisa per la costante di Boltzmann). Per questo motivo anche particelle composte da molti fermioni possono essere considerate come particelle elementari. Questo è il caso dell'atomo di Rb87 (composto da 37

elettroni, 37 protoni e 50 neutroni, quindi un numero totale di fermioni uguale a 124) che si è mostrato essere tra gli atomi migliori per realizzare la condensazione di Bose-Einstein, ottenuta per la prima volta in laboratorio nel 1995.

E' utile esprimere i concetti sovra-esposti esplicitamente in termini della funzione d'onda. Consideriamo il caso più semplice di due particelle. Ad esempio nel caso di due elettroni (che sono dei fermioni) possiamo costruire una funzione d'onda antisimmetrica nella forma

$$\Psi_F(1, 2) = \varphi_0(\vec{r}_1)\varphi_0(\vec{r}_2) \otimes \frac{1}{2} (|+-\rangle - |-+\rangle)$$

dove abbiamo usato la notazione 1 e 2 per indicare simultaneamente sia i gradi di libertà orbitali che quelli di spin. Un'altra scelta possibile, sempre antisimmetrica, è

$$\Psi_F(1, 2) = [\varphi_a(\vec{r}_1)\varphi_b(\vec{r}_2) - \varphi_b(\vec{r}_1)\varphi_a(\vec{r}_2)] \otimes |++\rangle$$

Nel primo caso i due elettroni occupano lo stesso stato orbitale ma sono in uno stato di singoletto di spin. Nel secondo caso occupano due stati orbitali diversi di tipo orbitale, ma si trovano in uno stato di tripletto di spin. In entrambi i casi lo stato complessivo è antisimmetrico per scambio di 1 con 2, cioè

$$|2, 1\rangle_F = -|1, 2\rangle_F$$

Consideriamo ora il caso di due bosoni con $s = 0$. In questo caso possiamo costruire la funzione d'onda nella forma

$$\Psi_B(1, 2) = \varphi_0(\vec{r}_1)\varphi_0(\vec{r}_2)$$

in cui entrambi i bosoni occupano lo stesso stato di singola particella. In questo caso lo stato è simmetrico per scambio, cioè

$$|2, 1\rangle_B = |1, 2\rangle_B$$

Nel caso dei bosoni possiamo semplicemente generalizzare la funzione d'onda al caso di N particelle scrivendo:

$$\Psi_B(1, 2, \dots, N) = \varphi_0(\vec{r}_1)\varphi_0(\vec{r}_2)\dots\varphi_0(\vec{r}_N)$$

in cui la funzione d'onda è simmetrica per scambio delle coordinate di qualsiasi coppia e in cui tutte le particelle occupano lo stesso stato di singola particella. Questa possibilità è alla base del fenomeno della condensazione di Bose-Einstein.

5.4 Operatori di Traslazione spaziale, Rotazione e di Trasformazione Galileiana

Abbiamo già incontrato un esempio importante di operatore unitario quando abbiamo considerato il formalismo di Heisenberg. Ricordiamo che gli operatori unitari sono caratterizzati dalla proprietà $\hat{U}^\dagger = \hat{U}^{-1}$, cioè soddisfano la condizione

$$\hat{U}^\dagger \hat{U} = \hat{U} \hat{U}^\dagger = \hat{1}$$

Gli operatori unitari hanno la proprietà di conservare il prodotto scalare, cioè se definiamo

$$|\psi'\rangle = \hat{U}|\psi\rangle \text{ e } |\phi'\rangle = \hat{U}|\phi\rangle$$

allora $\langle\phi|\psi\rangle = \langle\phi'|\psi'\rangle$. Discuteremo ora alcuni casi importanti di operatori unitari associati alle traslazioni, alle rotazioni e alle trasformazioni Galileiane.

Una volta identificati gli operatori unitari corrispondenti a queste trasformazioni è importante anche determinare come cambia l'equazione di Schrödinger $H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$ nel sistema di riferimento caratterizzato dalla trasformazione unitaria, cioè come si scrive l'equazione di Schrödinger per la funzione $|\psi'\rangle$. Questa si ottiene facilmente scrivendo $|\psi\rangle = \hat{U}^{-1}|\psi'\rangle$ e l'equazione di Schrödinger diventa

$$\hat{H}'|\psi'\rangle = E|\psi'\rangle$$

con

$$\hat{H}' = \hat{U}\hat{H}\hat{U}^{-1}$$

Nel caso del formalismo di Heisenberg (con \hat{H} indipendente dal tempo) si ha $\hat{H}' = \hat{H}$ in quanto \hat{H} commuta con \hat{U} . In particolare in questo caso l'operatore unitario è

$$U_H(t) = e^{-iHt/\hbar}$$

che mostra che l'Hamiltoniana è l'operatore che genera le traslazioni temporali. Nei casi che considereremo in questo capitolo la forma di \hat{H}' dipenderà dalle proprietà di simmetria dell'Hamiltoniana stessa rispetto alle trasformazioni considerate.

5.4.1 Operatori di traslazione spaziale

Introduciamo ora l'operatore di traslazione T che trasforma le coordinate nello spazio fisico secondo la regola:

$$\vec{r}' \mapsto \vec{r}' = T\vec{r} = \vec{r} + \vec{\lambda}$$

Ci chiediamo come viene a modificarsi la funzione d'onda per effetto di questa trasformazione. La nuova funzione d'onda ψ' sarà legata alla funzione d'onda nello spazio non traslato dalla relazione $\psi'(\vec{r}') = \psi(\vec{r})$. Di conseguenza:

$$\psi'(\vec{r}') = \psi(T^{-1}\vec{r}')$$

Definiamo ora l'operatore \hat{T} che agisce nello spazio di Hilbert come quell'operatore che associa lo stato $|\psi'\rangle$ allo stato $|\psi\rangle$ ottenuto tramite la traslazione:

$$|\psi'\rangle = \hat{T}|\psi\rangle$$

Se consideriamo, ad esempio, la traslazione rispetto all'asse z si ha $\psi'(x, y, z) = \psi(x, y, z - \lambda)$. Andiamo ad analizzare il caso di piccoli valori $\delta\lambda$. Sviluppando in serie di potenze si ottiene, al prim'ordine in $\delta\lambda$:

$$\psi'(\vec{r}') = \psi(x, y, z) - \delta\lambda \frac{\partial}{\partial z} \psi(x, y, z)$$

Siccome $\hat{p}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}$ possiamo riscrivere la nostra trasformazione introducendo l'operatore quantità di moto:

$$\psi'(\vec{r}') = \psi(x, y, z) - \frac{i\delta\lambda}{\hbar} \hat{p}_z \psi(x, y, z)$$

Nel caso di traslazioni infinitesime si ha quindi

$$\hat{T} = \mathbf{1} - \frac{i\delta\lambda}{\hbar} \hat{p}_z$$

e dunque concludiamo che l'operatore quantità di moto è l'operatore che genera le traslazioni infinitesime. Se vogliamo trovare una scrittura esplicita per l'operatore di traslazione per

valori finiti di λ possiamo considerare una traslazione lungo z di valore $\lambda + d\lambda$ che corrisponde alla composizione di due traslazioni consecutive di valore, rispettivamente, λ e $d\lambda$. Quindi:

$$\hat{T}_{\lambda+d\lambda}\psi(\vec{r}) = \hat{T}_{\delta\lambda}\hat{T}_{\lambda}\psi(\vec{r}) = \left(\mathbf{1} - \frac{i\delta\lambda}{\hbar}\hat{p}_z\right)\hat{T}_{\lambda}\psi(\vec{r})$$

Costruiamo un'equazione differenziale in \hat{T}_{λ} scrivendo

$$\frac{d\hat{T}_{\lambda}}{d\lambda} = \frac{\hat{T}_{\lambda+\delta\lambda} - \hat{T}_{\lambda}}{\delta\lambda} = -\frac{i}{\hbar}\hat{p}_z\hat{T}_{\lambda}$$

la cui soluzione è data da

$$\hat{T}_{\lambda} = e^{-\frac{i}{\hbar}\lambda p_z}$$

da cui si evince chiaramente che l'operatore di traslazione è un operatore unitario. Per traslazioni associate a un vettore di traslazione $\vec{\lambda}$ lungo una direzione generica si ha

$$\hat{T}_{\vec{\lambda}} = e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{\lambda}\cdot\hat{p}} = e^{-\frac{i}{\hbar}\lambda_x p_x} e^{-\frac{i}{\hbar}\lambda_y p_y} e^{-\frac{i}{\hbar}\lambda_z p_z}$$

dove, nell'ultimo passaggio, abbiamo scritto l'operatore di traslazione come prodotto di tre operatori di traslazione lungo le tre direzioni. Questa decomposizione è possibile perchè gli operatori p_x , p_y e p_z commutano tra di loro.

E' interessante vedere come l'effetto della traslazione si riflette sull'Hamiltoniana del sistema. Consideriamo ad esempio l'Hamiltoniana dell'oscillatore armonico:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2$$

Per un'operazione di traslazione lungo x è immediato verificare che l'Hamiltoniana si trasforma secondo la regola

$$\hat{H}' = e^{-\frac{i}{\hbar}\lambda p_x} \hat{H} e^{\frac{i}{\hbar}\lambda p_x} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2(\hat{x} - \lambda)^2$$

Infatti possiamo scrivere

$$x^2 \rightarrow \hat{T}x^2\hat{T}^{-1} = \hat{T}x\hat{T}^{-1}\hat{T}x\hat{T}^{-1}$$

D'altra parte, sfruttando le proprietà di commutazione $[x, f(p)] = i\hbar df(p)/dp$ si mostra facilmente che l'operatore posizione si trasforma secondo la regola $\hat{x}_{\lambda} = \hat{T}\hat{x}\hat{T}^{-1} = \hat{x} - \lambda$ da cui segue la trasformazione per l'Hamiltoniana. L'operatore \hat{p} non è infatti modificato dalla trasformazione in quanto $[p, f(p)] = 0$.

5.4.2 Operatori di rotazione

Una **rotazione** in uno spazio vettoriale tridimensionale è un'applicazione lineare che associa ad ogni vettore dello spazio un altro vettore determinato da una matrice di rotazione R :

$$\vec{r}' \mapsto \vec{r}'' = R\vec{r}'$$

In pratica, per caratterizzare una rotazione è necessario specificare un *asse di rotazione* (in generale un versore \mathbf{u} o la sua localizzazione tramite gli angoli polari ϑ e φ) e un *angolo di rotazione* α tale che $0 \leq \alpha \leq 2\pi$. Per determinare una rotazione possiamo allora assegnare il vettore:

$$\boldsymbol{\alpha} = \alpha \mathbf{u}$$

la cui norma è data dall'angolo di rotazione e la cui direzione coincide con quella dell'asse di rotazione. Siccome l'insieme delle rotazioni R costituisce un gruppo rispetto alla composizione,

abbiamo che la composizione di due rotazioni è ancora una rotazione, che la rotazione *identità* è data da una rotazione di angolo zero, e infine che per ogni rotazione $R_{\mathbf{u}}(\alpha)$ esiste l'inversa $R_{\mathbf{u}}^{-1}(\alpha)$. Il gruppo delle rotazioni è però non commutativo e quindi:

$$R_{\mathbf{u}}(\alpha)R_{\mathbf{u}'}(\alpha') \neq R_{\mathbf{u}'}(\alpha')R_{\mathbf{u}}(\alpha)$$

Due rotazioni attorno allo stesso asse di rotazione, invece, commutano.

Analogamente a quanto fatto per le traslazioni, la funzione d'onda nello spazio ruotato sarà determinata dalla relazione $\psi'(\vec{r}') = \psi(\vec{r})$ e quindi possiamo scrivere

$$\psi'(\vec{r}') = \psi(R^{-1}\vec{r})$$

L'operatore associato alla rotazione geometrica R che abbiamo appena discusso è l'operatore \hat{R} che associa allo stato $|\psi\rangle$ lo stato $|\psi'\rangle$ del sistema dopo la rotazione:

$$|\psi'\rangle = \hat{R}|\psi\rangle$$

Una **rotazione infinitesima** è definita come una rotazione caratterizzata da un angolo infinitesimo $R_{\mathbf{u}}(d\alpha)$ attorno ad un asse di rotazione arbitrario. Consideriamo il caso di una rotazione infinitesima attorno all'asse z : $R_{\mathbf{e}_z}(d\alpha)$. Se applichiamo questa rotazione ad una particella il cui stato è descritto da una funzione d'onda $\psi(\vec{r})$ otterremo:

$$\psi'(\vec{r}) = \psi(R_{\mathbf{e}_z}^{-1}(d\alpha)\vec{r})$$

cioè

$$R_{\mathbf{e}_z}^{-1}(d\alpha) \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x + yd\alpha \\ y - xd\alpha \\ z \end{pmatrix}$$

Quindi abbiamo, al primo ordine in $d\alpha$, il risultato

$$\psi'(x, y, z) = \psi(x + yd\alpha, y - xd\alpha, z) \simeq \psi(x, y, z) - d\alpha \left(x \frac{\partial \psi}{\partial y} - y \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) = \psi(\vec{r}) - i \frac{d\alpha}{\hbar} \hat{L}_z \psi(\vec{r})$$

Questo ci porta a concludere che *l'operatore che genera le rotazioni infinitesime è l'operatore momento angolare \hat{L}* . Quindi:

$$\hat{R}_{\mathbf{e}_z} = \mathbf{1} - i \frac{d\alpha}{\hbar} \hat{L}_z$$

Possiamo ora generalizzare il nostro risultato al caso di una rotazione finita. Consideriamo in particolare la somma di due rotazioni α e $d\alpha$ effettuate entrambe attorno allo stesso asse di rotazione (asse z nel nostro caso). Le due rotazioni commutano e possiamo pertanto scrivere, in analogia con quanto fatto per le traslazioni,

$$R_{\mathbf{e}_z}(\alpha + d\alpha) = R_{\mathbf{e}_z}(\alpha)R_{\mathbf{e}_z}(d\alpha) = \left(\mathbf{1} - i \frac{d\alpha}{\hbar} \hat{L}_z \right) R_{\mathbf{e}_z}(\alpha)$$

e possiamo pertanto costruire l'equazione differenziale:

$$\frac{d\hat{R}_{\mathbf{e}_z}(\alpha)}{d\alpha} = -\frac{i}{\hbar} \hat{L}_z \hat{R}_{\mathbf{e}_z}(\alpha)$$

che ha come soluzione

$$\hat{R}_{\mathbf{u}}(\alpha) = e^{-\frac{i}{\hbar} \alpha \vec{u} \cdot \vec{L}}$$

dove abbiamo generalizzato il risultato al caso di una rotazione effettuata attorno a un asse generico fissato dal versore \vec{u} . E' importante notare che, al contrario del caso dell'operatore di traslazione, l'operatore di rotazione non può essere semplicemente decomposto nelle tre rotazioni lungo x , y e z in quanto le tre componenti dell'operatore momento angolare non commutano tra di loro. In altri termini

$$e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{\alpha}\cdot\vec{L}} \neq e^{-\frac{i}{\hbar}\alpha_x\hat{L}_x} e^{-\frac{i}{\hbar}\alpha_y\hat{L}_y} e^{-\frac{i}{\hbar}\alpha_z\hat{L}_z}$$

La non commutatività dei tre operatori riflette la non commutatività delle matrici di rotazione nello spazio fisico ed è una peculiarità importante del problema delle rotazioni anche in Meccanica Quantistica.

E' interessante generalizzare il formalismo sviluppato sopra al caso in presenza di spin nel momento angolare. L'idea è che il generatore delle rotazioni infinitesime in questo caso sia il momento angolare totale $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$. Per rotazioni finite attorno all'asse descritto dal versore \mathbf{e} e l'operatore unitario che trasforma gli stati nello spazio di Hilbert complessivo che include anche la variabile di spin, sarà quindi

$$\hat{R}_{\mathbf{e}}(\alpha) = e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{\alpha}\cdot(\vec{L}+\vec{S})} = e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{\alpha}\cdot\vec{L}} e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{\alpha}\cdot\vec{S}}$$

dove abbiamo separato i due esponenziali in quanto gli operatori di momento angolare orbitale e di spin commutano tra di loro. Consideriamo il caso più semplice in cui gli stati non possiedano momento angolare orbitale e scegliamo $S = 1/2$. Scrivendo la trasformazione unitaria in termini delle matrici di Pauli si ha:

$$\hat{R}_{\mathbf{u}}(\alpha) = e^{-\frac{i}{2}\alpha\vec{u}\cdot\vec{\sigma}}$$

dove α è l'angolo di rotazione e \mathbf{u} è il versore che fissa l'asse di rotazione. Espandendo l'esponenziale in serie di potenze e notando che valgono le seguenti proprietà per le potenze delle matrici di Pauli: $(\vec{u}\cdot\vec{\sigma})^n = \hat{1}$ se n è pari e $(\vec{u}\cdot\vec{\sigma})^n = \vec{u}\cdot\vec{\sigma}$ se n è dispari, si ottiene la seguente espressione semplificata per l'operatore di rotazione che agisce nello spazio degli spin:

$$\begin{aligned} \hat{R}_{\mathbf{u}}(\alpha) &= \cos(\alpha/2)\hat{1} - i\sin(\alpha/2)\vec{u}\cdot\vec{\sigma} \\ &= \begin{pmatrix} \cos(\alpha/2) - iu_z\sin(\alpha/2) & (-iu_x - u_y)\sin(\alpha/2) \\ (-iu_x + u_y)\sin(\alpha/2) & \cos(\alpha/2) + iu_z\sin(\alpha/2) \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Quest'espressione mostra che se consideriamo una rotazione nello spazio di 2π , nel caso di particelle di spin $S = 1/2$. L'operatore di rotazione si riduce a $\hat{R}_{\mathbf{e}}(2\pi) = -\hat{1}$ il che significa che lo stato viene trasformato in se stesso, con un cambiamento di segno. Questo risultato vale anche se includiamo nel calcolo il momento angolare orbitale. Infatti il cambio di segno è assicurato dal termine di spin nella trasformazione unitaria, in quanto il termine di momento angolare, se $\alpha = 2\pi$, non produce alcun cambiamento nello stato essendo i valori possibili del momento angolari multipli interi di \hbar . In altri termini $e^{-\frac{i}{\hbar}2\pi\vec{u}\cdot\vec{L}} e^{-\frac{i}{\hbar}2\pi\vec{u}\cdot\vec{S}} = -\hat{1}$.

5.4.3 Trasformazioni galileiane

Le trasformazioni **Galileiane** sono convenientemente descritte nello spazio dei momenti. Se consideriamo un sistema di riferimento in moto con velocità \vec{v} rispetto al sistema di riferimento iniziale, la quantità di moto si trasforma secondo la regola

$$\vec{p} \rightarrow \vec{p}' = G\vec{p} = \vec{p} + m\vec{v}$$

e pertanto la funzione d'onda nel nuovo sistema di riferimento sarà descritta dalla trasformazione $\psi'(\vec{p}') = \psi(\vec{p})$ e quindi

$$\psi'(\vec{p}) = \hat{G}_{\vec{v}}\psi(\vec{p}) = \psi(G^{-1}\vec{p}) = \psi(\vec{p} - m\vec{v})$$

Se ora consideriamo una trasformazione infinitesima δv_x lungo la direzione x , otteniamo:

$$\psi'(p_x, p_y, p_z) = \psi(p_x, p_y, p_z) - m\delta v_x \frac{\partial}{\partial p_x} \psi(p_x, p_y, p_z) = \psi(p_x, p_y, p_z) + i \frac{m}{\hbar} \delta v_x \hat{x} \psi(p_x, p_y, p_z)$$

dove abbiamo utilizzato la rappresentazione $\hat{x} = i\hbar\partial/\partial p_x$ dell'operatore posizione nello spazio dei momenti (si noti il segno + davanti alla derivata che assicura che la regola di commutazione canonica $[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar$ dev'essere soddisfatta in qualsiasi rappresentazione). Ne concludiamo quindi che l'operatore posizione è il generatore delle trasformazioni Galileiane infinitesime:

$$\hat{G}_{\delta v_x} = \hat{1} + i \frac{m}{\hbar} \delta v_x \hat{x}$$

Per trasformazioni di Galileo finite si procede come nel caso delle traslazioni e quindi possiamo scrivere

$$\hat{G}_{v_x + \delta v_x} = \hat{G}_{v_x} \hat{G}_{\delta v_x} = \hat{G}_{v_x} (\hat{1} + i \frac{m}{\hbar} \delta v_x \hat{x})$$

da cui si ricava, generalizzando al caso di un vettore velocità generico, il risultato finale

$$\hat{G}_{\vec{v}} = e^{i \frac{m}{\hbar} \vec{v} \cdot \hat{\vec{r}}}$$

Per trasformazioni Galileiane l'Hamiltoniana, composta dal termine cinetico e da un termine potenziale dipendente dalle coordinate spaziali, si trasforma secondo la regola

$$\hat{H}' = e^{i \frac{m}{\hbar} \vec{v} \cdot \hat{\vec{r}}} \hat{H} e^{-i \frac{m}{\hbar} \vec{v} \cdot \hat{\vec{r}}} = \frac{1}{2m} (\hat{\vec{p}} - m\vec{v})^2 + V(\hat{\vec{r}})$$

Questo risultato può anche essere visto come l'effetto della trasformazione unitaria sull'operatore momento:

$$\hat{p}'_v = \hat{G} \hat{p} G^{-1} = p - mv$$

5.4.4 Disuguaglianza di Bell

In questa sezione discuteremo alcune conseguenze sorprendenti della meccanica quantistica che risultano in contraddizione esplicita (e verificabile sperimentalmente) con le predizioni del principio classico di località. Applicheremo questi concetti al caso di due elettroni che occupano lo stato di singoletto di spin (vedi sezione 5.3.1).

$$|\text{singoletto}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\hat{\mathbf{z}}+; \hat{\mathbf{z}}-\rangle - |\hat{\mathbf{z}}-; \hat{\mathbf{z}}+\rangle) \quad (5.2)$$

dove abbiamo indicato esplicitamente l'asse di quantizzazione (asse z in questo caso). Seguiremo da vicino la discussione presentata nel testo di Meccanica Quantistica Moderna di J.J. Sakurai e Jim Napolitano. L'espressione per lo stato di singoletto mostra chiaramente che, secondo il principio di riduzione del pacchetto d'onda causato dalla misura, se misuriamo l'elettrone 1 con lo spin in su nell'asse z (probabilità 50 %) allora una misura successiva dello spin dell'elettrone 2 lungo z dovrà dare necessariamente il valore di spin in giù. Questo risultato vale anche per elettroni che si trovino a grandi distanze, purchè si trovino nello stato quantistico di singoletto.

A prima vista il risultato non appare strano. Si potrebbe dire: il problema è simile a un'urna che contiene una pallina bianca e una pallina nera. Separiamo le due palline a grande distanza senza guardarle. Se guardiamo il colore di una, con probabilità 50 % essa sarà bianca e potremo concludere con sicurezza che il colore dell'altra pallina sarà nero. Non c'è nulla di quantistico in questo. La differenza fondamentale con il caso della meccanica quantistica è, come vedremo, che in MQ l'osservatore potrebbe decidere di misurare S_x invece che S_z . La stessa coppia di palline quantistiche può cioè essere analizzata in termini di bianco o nero, ma anche in termini di altri "colori", rosso o blu, dove rosso, ad esempio, vuol dire che otteniamo che lo spin lungo x è in su, mentre blu significa che lo spin lungo x è in giù.

Nel caso di una particella di spin 1/2 gli autostati di S_x e di S_z sono legati dalle relazioni seguenti:

$$|\hat{\mathbf{x}}\pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\hat{\mathbf{z}}\pm\rangle + |\hat{\mathbf{z}}-\rangle) ; |\hat{\mathbf{z}}\pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\hat{\mathbf{x}}+\rangle \pm |\hat{\mathbf{x}}-\rangle) \quad (5.3)$$

D'altra parte lo stesso stato di singoletto può essere scritto scegliendo l'asse di quantizzazione lungo x invece che lungo z :

$$|\text{singoletto}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\hat{\mathbf{x}}+\rangle; \hat{\mathbf{x}}-\rangle - |\hat{\mathbf{x}}-\rangle; \hat{\mathbf{x}}+\rangle) \quad (5.4)$$

Supponiamo ora che l'osservatore A misuri S_z della particella 1 e trovi $+$. B ha ovviamente probabilità 100% di misurare S_z della particella 2 con valore $-$, ma se decide di misurare S_x troverà $+$ e $-$ con 50 % di probabilità ciascuno e quindi in questo caso la misura di A non influenza il risultato di B. Abbiamo quindi le possibilità seguenti:

- 1) Se A misura S_z e B misura S_x c'è una correlazione completamente casuale tra le due misure.
- 2) Se A misura S_x e B misura S_x c'è una correlazione al 100 % tra le due misure (segni opposti).
- 3) Se A non effettua misure, le misure di B danno effetti casuali.

I risultati sopra mostrano che i risultati della misura di B possono dipendere da quale misura è stata effettuata da A (magari a chilometri di distanza). Einstein, Podolsky e Rosen consideravano questa situazione inaccettabile e in contraddizione con il principio di località. Citando Einstein "C'è un'ipotesi, a mio parere, alla quale non si può assolutamente rinunciare: L'effettiva situazione in cui il sistema 2 di fatto si trova è indipendente da ciò che si fa al sistema 1, che è separato spazialmente dal primo". La discussione potrebbe sembrare accademica. Ma la derivazione di una disuguaglianza formulata Bell mostra che in realtà è possibile misurare sperimentalmente l'esistenza di queste correlazioni quantistiche, mettere in crisi il principio di località e dare ragione alla meccanica quantistica.

Supponiamo di avere un gran numero di particelle di spin 1/2 e di dividerle a seconda delle proprietà seguenti: consideriamo ad esempio particelle che descriviamo con la notazione "classica" $(\hat{\mathbf{z}}+, \hat{\mathbf{x}}-)$ che sta a indicare una configurazione tale che, se si misura S_z , si ottiene con certezza $+$ e se si misura S_x si ottiene con certezza il valore $-$. Qui non stiamo asserendo che possiamo misurare simultaneamente S_z e S_x , ma che il risultato della misura è determinato indipendentemente dalla scelta della componente di spin. Questo approccio è profondamente diverso da quello della meccanica quantistica, ma è in grado di riprodurre le predizioni della MQ per le misure di S_x fatte sugli stati con $S_z = +$, purchè ci siano altrettante particelle di tipo $(\hat{\mathbf{z}}+, \hat{\mathbf{x}}-)$ che di tipo $(\hat{\mathbf{z}}+, \hat{\mathbf{x}}+)$.

Esploriamo ora le proprietà di correlazione predette da questo modello classico nel caso di uno stato di singoletto dove sia il valore totale di S_z che di S_x è uguale a zero, il che assicura che per ogni coppia di particelle sia i valori di S_z che di S_x devono avere segno posto per la particella 1 e per la particella 2. Quindi se la particella 1 si trova nella configurazione

Popolazione	Particella 1	Particella 2
N_1	$(\hat{\mathbf{a}}+, \hat{\mathbf{b}}+, \hat{\mathbf{c}}+)$	$(\hat{\mathbf{a}}-, \hat{\mathbf{b}}-, \hat{\mathbf{c}}-)$
N_2	$(\hat{\mathbf{a}}+, \hat{\mathbf{b}}+, \hat{\mathbf{c}}-)$	$(\hat{\mathbf{a}}-, \hat{\mathbf{b}}-, \hat{\mathbf{c}}+)$
N_3	$(\hat{\mathbf{a}}+, \hat{\mathbf{b}}-, \hat{\mathbf{c}}+)$	$(\hat{\mathbf{a}}-, \hat{\mathbf{b}}+, \hat{\mathbf{c}}-)$
N_4	$(\hat{\mathbf{a}}+, \hat{\mathbf{b}}-, \hat{\mathbf{c}}-)$	$(\hat{\mathbf{a}}-, \hat{\mathbf{b}}+, \hat{\mathbf{c}}+)$
N_5	$(\hat{\mathbf{a}}-, \hat{\mathbf{b}}+, \hat{\mathbf{c}}+)$	$(\hat{\mathbf{a}}+, \hat{\mathbf{b}}-, \hat{\mathbf{c}}-)$
N_6	$(\hat{\mathbf{a}}-, \hat{\mathbf{b}}+, \hat{\mathbf{c}}-)$	$(\hat{\mathbf{a}}+, \hat{\mathbf{b}}-, \hat{\mathbf{c}}+)$
N_7	$(\hat{\mathbf{a}}-, \hat{\mathbf{b}}-, \hat{\mathbf{c}}+)$	$(\hat{\mathbf{a}}+, \hat{\mathbf{b}}+, \hat{\mathbf{c}}-)$
N_8	$(\hat{\mathbf{a}}-, \hat{\mathbf{b}}-, \hat{\mathbf{c}}-)$	$(\hat{\mathbf{a}}+, \hat{\mathbf{b}}+, \hat{\mathbf{c}}+)$

Tabella 5.1: Corrispondenza tra le misure di spin.

$(\hat{\mathbf{z}}+, \hat{\mathbf{x}}-)$, allora la particella 2 deve trovarsi nella configurazione $(\hat{\mathbf{z}}-, \hat{\mathbf{x}}+)$. Analogamente se la particella 1 si trova in $(\hat{\mathbf{z}}+, \hat{\mathbf{x}}+)$, allora la particella 2 dev'essere in $(\hat{\mathbf{z}}-, \hat{\mathbf{x}}-)$ e via di seguito. In totale ci sono 4 configurazioni possibili con uguali popolazioni ciascuna. E' importante sottolineare il principio di località che è sottinteso in questa descrizione. Supponiamo ad esempio che una coppia si trovi nella prima configurazione considerata sopra. Allora una misura di S_z fatta dall'osservatore A sulla particella 1 darà il valore + indipendentemente dal fatto che l'osservatore B decida di misurare la componente S_z o S_x della particella 2. In queste condizioni di misura particolarmente semplici scelte dai due osservatori le predizioni del modello locale sono identiche a quelle della teoria quantistica. Ci sono tuttavia delle situazioni meno banali dove la predizione quantistica è in contraddizione con quella classica.

Supponiamo ad esempio di fare delle misure dello spin lungo tre possibili direzioni differenti fissate da versori normalizzati $\hat{\mathbf{a}}$, $\hat{\mathbf{b}}$ e $\hat{\mathbf{c}}$ e supponiamo che la configurazione "classica" della particella 1 sia, ad esempio, $(\hat{\mathbf{a}}-, \hat{\mathbf{b}}+, \hat{\mathbf{c}}+)$. Poichè la coppia deve avere momento angolare zero, la particella 2 deve trovarsi nella configurazione $(\hat{\mathbf{a}}+, \hat{\mathbf{b}}-, \hat{\mathbf{c}}-)$. In generale la coppia di particelle deve appartenere a uno degli otto tipi mostrati in tabella. Queste otto possibilità sono mutualmente esclusive e disgiunte e sono caratterizzate da una popolazione $N_1 \dots N_8$.

Supponiamo ora che l'osservatore A trovi che $\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{a}$ sia + e che l'osservatore B trovi che $\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{b}$ sia +. Dalla tabella è chiaro che la coppia appartiene alla categoria 3 o 4. Cioè il numero di coppie che possono dare luogo a questo risultato è uguale a $N_3 + N_4$ e quindi la probabilità perchè questo si realizzi è data da

$$P(\hat{\mathbf{a}}+, \hat{\mathbf{b}}+) = (N_3 + N_4)/N \quad (5.5)$$

dove $N = N_1 + N_2 + \dots N_8$ è il numero totale di coppie. Analogamente possiamo scrivere

$$P(\hat{\mathbf{a}}+, \hat{\mathbf{c}}+) = (N_2 + N_4)/N ; P(\hat{\mathbf{c}}+, \hat{\mathbf{b}}+) = (N_3 + N_7)/N \quad (5.6)$$

Vale ovviamente la seguente identità

$$N_3 + N_4 \leq (N_2 + N_4) + (N_3 + N_7) \quad (5.7)$$

da cui segue la disuguaglianza (**disuguaglianza di Bell**)

$$P(\hat{\mathbf{a}}+, \hat{\mathbf{b}}+) \leq P(\hat{\mathbf{a}}+, \hat{\mathbf{c}}+) + P(\hat{\mathbf{c}}+, \hat{\mathbf{b}}+); \quad (5.8)$$

La disuguaglianza di Bell risulta violata se, invece di calcolare le probabilità con il modello locale "classico" descritto sopra, queste vengono calcolate partendo dallo stato quantistico di singoletto. Indichiamo con Θ_{ab} l'angolo formato dai due versori $\hat{\mathbf{a}}$ e $\hat{\mathbf{b}}$ e supponiamo che l'osservatore A effettui la misura lungo l'asse $\hat{\mathbf{a}}$ e trovi come risultato della misura il segno

+. Ovviamente se B misurasse anche lui lo spin lungo l'asse $\hat{\mathbf{a}}$ troverebbe il valore di segno opposto, ma se invece effettua la misura lungo l'asse $\hat{\mathbf{b}}$ il risultato dipende dall'angolo Θ_{ab} . In sezione 5.4.2 abbiamo calcolato l'effetto di una rotazione sugli spinori $S = 1/2$. Supponiamo ad esempio che l'asse $\hat{\mathbf{a}}$ coincida con l'asse z e che l'asse $\hat{\mathbf{b}}$ giaccia nel piano $y - z$. I due assi sono connessi da una rotazione di $\Theta_{ab}/2$ che avviene attorno all'asse x e lo spinore che descrive lo stato spin - rispetto all'asse $\hat{\mathbf{a}}$ è pertanto trasformato per effetto della rotazione secondo la trasformazione unitaria

$$\hat{R}(\Theta_{ab}) = e^{-\frac{i}{2}\Theta_{ab}\sigma_x} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = [\cos(\Theta_{ab}/2) - i \sin(\Theta_{ab}/2)\sigma_x] \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -i \sin(\Theta_{ab}/2) \\ \cos(\Theta_{ab}/2) \end{pmatrix}$$

Da tale trasformazione risulta che la probabilità di trovare lo spin 2 con segno + dopo la rotazione di Θ_{ab} è data da $\sin^2(\Theta_{ab}/2)$. In conclusione la meccanica quantistica predice il valore

$$P(\hat{\mathbf{a}}+, \hat{\mathbf{b}}+) = \frac{1}{2} \sin^2(\Theta_{ab}/2) \quad (5.9)$$

dove il fattore $1/2$ proviene dalla probabilità di ottenere inizialmente lo spin 1 con valore + lungo l'asse $\hat{\mathbf{a}}$. Riscrivendo i risultati analoghi anche per le altre probabilità si ottiene che la disuguaglianza di Bell dovrebbe implicare la disuguaglianza

$$\sin^2(\Theta_{ab}/2) \leq \sin^2(\Theta_{ac}/2) + \sin^2(\Theta_{cb}/2) \quad (5.10)$$

E' facile dimostrare che tale disuguaglianza è violata per opportune scelte degli angoli. Ad esempio scegliendo i tre assi sullo stesso piano e assumendo che l'asse $\hat{\mathbf{c}}$ sia sulla bisettrice delle due direzioni $\hat{\mathbf{a}}$ e $\hat{\mathbf{b}}$, si ha $\Theta_{ab} = 2\Theta_{ac} = 2\Theta_{bc} \equiv 2\Theta$ e la disuguaglianza di Bell è violata per $0 < \Theta < \pi/2$. Ad esempio scegliendo $\Theta = \pi/4$ il termine di sinistra della disuguaglianza vale 0.5, mentre il termine di destra vale 0.29. La violazione della disuguaglianza di Bell, e quindi la conferma della validità dell'approccio quantistico, con conseguenza della prova dell'esistenza cruciale di effetti di non località, è stata verificata in una serie di esperimenti basati sulla misura di correlazione tra le polarizzazioni di fotoni (tra gli esperimenti più famosi vanno ricordati quelli di Alain Aspect e collaboratori, 1984).

Capitolo 6

Teoria delle perturbazioni

6.0.1 Formulazione generale

Supponiamo che l'Hamiltoniana del sistema si possa scrivere nella forma

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W}$$

e di conoscere le soluzioni dell'equazione di Schrödinger indipendente dal tempo per l'Hamiltoniana \hat{H}^0 (chiamata nel seguito Hamiltoniana imperturbata)

$$\hat{H}^0|\psi_n^0\rangle = E_n^0|\psi_n^0\rangle$$

Queste soluzioni possono essere scelte per fornire un set di autostati ortonormali $\langle\psi_n^0|\psi_m^0\rangle = \delta_{mn}$ con autovalori associati E_n^0 (nel caso di autovalori degeneri più stati possiedono lo stesso valore dell'energia). In generale invece non conosciamo le soluzioni relative all'Hamiltoniana \hat{H} , ma possiamo ottenere risultati per le soluzioni del problema nell'ipotesi che l'effetto del termine \hat{W} sia "piccolo", cioè che possa essere descritto in maniera perturbativa. A questo scopo è conveniente scrivere il termine perturbativo nella forma ,

$$\hat{W} = \lambda\hat{W}$$

con λ reale. ed effettuare un'espansione nella soluzione dell'equazione di Schrödinger relativa ad \hat{H} in potenze del parametro λ supposto, per l'appunto, piccolo. La teoria delle perturbazioni si articola in due grandi capitoli: i) il caso in cui la perturbazione \hat{W} sia indipendente dal tempo (in questo caso lo scopo è quello di trovare i nuovi autostati e autovalori di \hat{H}); ii) il caso in cui la perturbazione sia invece dipendente dal tempo (in questo caso lo scopo è quello di trovare le soluzioni dell'equazione di Schrödinger dipendente dal tempo in presenza della perturbazione).

6.0.2 Perturbazioni indipendenti dal tempo

L'equazione di Schrödinger indipendente dal tempo è data da

$$\hat{H}|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle$$

e vogliamo trovare i nuovi autostati e autovalori calcolando le correzioni rispetto ai valori forniti dall'Hamiltoniana imperturbata. Quindi ci chiediamo come $|\psi_n\rangle$ ed E_n vengono a modificarsi a causa della perturbazione.

Dobbiamo distinguere due situazioni differenti:

- i. *caso non degenere*: in questo caso, al valore E_n^0 dell'Hamiltoniana imperturbata \hat{H}_0 corrisponde un solo stato la cui energia verrà modificata dalla perturbazione;
- ii. *caso degenere*: se due o più stati condividono la stessa energia E_n^0 di \hat{H} la teoria delle perturbazioni ci fornirà una procedura utile per calcolare gli autostati e le autoenergie di \hat{H} all'interno del sottospazio generato da questi autostati di \hat{H}_0

6.0.3 Caso non degenere

Espandiamo i nuovi autostati e autovalori dell'Hamiltoniana perturbata $|\psi_n\rangle$ e E_n in serie di potenze di λ :

$$\begin{aligned} |\psi_n\rangle &= |\psi_n^0\rangle + \lambda|\psi_n^1\rangle + \lambda^2|\psi_n^2\rangle + \dots \\ E_n &= E_n^0 + \lambda\tilde{E}_n^1 + \lambda^2\tilde{E}_n^2 + \dots \end{aligned}$$

dove $\lambda\tilde{E}_n^1$ rappresenta la **correzione al primo ordine** all'n-esimo autovalore, e $|\psi_n^1\rangle$ è la correzione al primo ordine dell'n-esimo autostato; \tilde{E}_n^2 e $|\psi_n^2\rangle$ rappresentano invece le **correzioni al secondo ordine** e così via. Inserendo lo sviluppo in serie nell'equazione di Schrödinger si ha:

$$\begin{aligned} (\hat{\mathcal{H}}^0 + \lambda\tilde{W})(|\psi_n^0\rangle + \lambda|\psi_n^1\rangle + \lambda^2|\psi_n^2\rangle + \dots) &= \\ = (E_n^0 + \lambda\tilde{E}_n^1 + \lambda^2\tilde{E}_n^2 + \dots)(|\psi_n^0\rangle + \lambda|\psi_n^1\rangle + \lambda^2|\psi_n^2\rangle + \dots) \end{aligned}$$

che possiamo riscrivere andando a raccogliere i termini secondo gli ordini di λ :

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}^0|\psi_n^0\rangle + \lambda[\hat{\mathcal{H}}^0|\psi_n^1\rangle + \tilde{W}|\psi_n^0\rangle] + \lambda^2[\hat{\mathcal{H}}^0|\psi_n^2\rangle + \tilde{W}|\psi_n^1\rangle] + \dots &= \\ = E_n^0|\psi_n^0\rangle + \lambda[E_n^0|\psi_n^1\rangle + \tilde{E}_n^1|\psi_n^0\rangle] + \lambda^2[\tilde{E}_n^1|\psi_n^1\rangle + E_n^0|\psi_n^2\rangle + \tilde{E}_n^2|\psi_n^0\rangle] + \dots \end{aligned}$$

All'ordine λ^0 questo risultato ci porta alla soluzione nota per il caso non perturbato, cioè $\hat{\mathcal{H}}^0|\psi_n^0\rangle = E_n^0|\psi_n^0\rangle$. Al primo ordine in λ , invece otteniamo:

$$\hat{\mathcal{H}}^0|\psi_n^1\rangle + \tilde{W}|\psi_n^0\rangle = E_n^0|\psi_n^1\rangle + \tilde{E}_n^1|\psi_n^0\rangle$$

Al secondo ordine (λ^2) si ha, infine:

$$\hat{\mathcal{H}}^0|\psi_n^2\rangle + \tilde{W}|\psi_n^1\rangle = \tilde{E}_n^2|\psi_n^0\rangle + \tilde{E}_n^1|\psi_n^1\rangle + E_n^0|\psi_n^2\rangle$$

Andiamo ad analizzare il contributo al primo ordine: calcoliamo il prodotto scalare con $\langle\psi_n^0|$ per ottenere

$$\langle\psi_n^0|\hat{\mathcal{H}}^0|\psi_n^1\rangle + \langle\psi_n^0|\tilde{W}|\psi_n^0\rangle = E_n^0\langle\psi_n^0|\psi_n^1\rangle + \tilde{E}_n^1\langle\psi_n^0|\psi_n^0\rangle$$

Siccome $\hat{\mathcal{H}}^0$ è un operatore autoaggiunto si ha che, facendo agire l'operatore sul "bra":

$$\langle\psi_n^0|\hat{\mathcal{H}}^0|\psi_n^1\rangle = E_n^0\langle\psi_n^0|\psi_n^1\rangle$$

e questo cancella l'identico termine a destra. Di conseguenza:

$$\tilde{E}_n^1 = \langle\psi_n^0|\tilde{W}|\psi_n^0\rangle$$

e, moltiplicando per λ troviamo il primo risultato importante della teoria delle perturbazioni:

$$E_n = E_n^0 + \langle\psi_n^0|W|\psi_n^0\rangle$$

che mostra che la prima correzione all'energia è fornita dal valore di aspettazione della perturbazione sullo stato imperturbato. Questo significa che per una stima al primo ordine dell'energia non è richiesta la conoscenza della modifica dell'autostato causata dalla perturbazione.

Andiamo ora a studiare come l'autostato viene modificato dalla perturbazione al prim'ordine. Riscriviamo:

$$(\hat{\mathcal{H}}^0 - E_n^0)|\psi_n^1\rangle = -(\tilde{W} - \tilde{E}_n^1)|\psi_n^0\rangle \quad (6.1)$$

e moltiplichiamo l'equazione per il "bra" $\langle\psi_m^0|$ con $m \neq n$. Sfruttando il fatto che \hat{H}_0 è un operatore autoaggiunto otteniamo:

$$(E_m^0 - E_n^0)\langle\psi_m^0|\psi_n^1\rangle = -\langle\psi_m^0|\tilde{W}|\psi_n^0\rangle \quad (6.2)$$

Senza perdita di generalità possiamo imporre che lo stato perturbato $|\psi_n\rangle$ sia normalizzato a 1 per ogni valore di λ e che $\langle\psi_n^0|\psi_n\rangle$ sia un numero reale. Ne segue che

$$\langle\psi_n|\psi_n\rangle = \langle\psi_n^0|\psi_n^0\rangle + \lambda(\langle\psi_n^1|\psi_n^0\rangle + \langle\psi_n^0|\psi_n^1\rangle) + \lambda^2(\dots) + \dots = 1$$

e quindi si ha $\langle\psi_n^1|\psi_n^0\rangle = \langle\psi_n^0|\psi_n^1\rangle = 0$. A questo punto segue che, quando scriviamo lo stato $|\psi_n^1\rangle$ come combinazione lineare

$$|\psi_n^1\rangle = \sum_m c_m^{(n)}|\psi_m^0\rangle$$

degli autostati $|\psi_m^0\rangle$ dell'Hamiltoniana imperturbata \hat{H}_0 , con $c_m^{(n)} = \langle\psi_m^0|\psi_n^1\rangle$, il termine $c_n^{(n)} = 0$ e possiamo quindi usare il risultato della teoria perturbativa che fornisce il risultato

$$c_m^{(n)} = -\frac{\langle\psi_m^0|\tilde{W}|\psi_n^0\rangle}{E_m^0 - E_n^0}$$

per $m \neq n$. Moltiplicando lo stato $|\psi_n^1\rangle$ per λ concludiamo che lo stato perturbato al prim'ordine prende la forma

$$|\psi_n\rangle = |\psi_n^0\rangle + \sum_{m \neq n} \frac{\langle\psi_m^0|\tilde{W}|\psi_n^0\rangle}{E_n^0 - E_m^0} |\psi_m^0\rangle$$

Andiamo ora a calcolare la correzione al secondo ordine dell'energia, tornando a considerare la seguente equazione:

$$\hat{\mathcal{H}}^0|\psi_n^2\rangle + \tilde{W}|\psi_n^1\rangle = \tilde{E}_n^2|\psi_n^0\rangle + \tilde{E}_n^1|\psi_n^1\rangle + E_n^0|\psi_n^2\rangle$$

Analogamente al caso precedente, calcoliamo il prodotto scalare con $|\psi_n^0\rangle$:

$$\langle\psi_n^0|\hat{\mathcal{H}}^0|\psi_n^2\rangle + \langle\psi_n^0|\tilde{W}|\psi_n^1\rangle = \tilde{E}_n^2\langle\psi_n^0|\psi_n^0\rangle + \tilde{E}_n^1\langle\psi_n^0|\psi_n^1\rangle + E_n^0\langle\psi_n^0|\psi_n^2\rangle$$

Poichè vale

$$\langle\psi_n^0|\hat{\mathcal{H}}^0|\psi_n^2\rangle = E_n^0\langle\psi_n^0|\psi_n^2\rangle$$

questo termine cancella l'identico termine sulla destra. Quindi:

$$\tilde{E}_n^2 = -\tilde{E}_n^1\langle\psi_n^0|\psi_n^1\rangle + \langle\psi_n^0|\tilde{W}|\psi_n^1\rangle$$

Ma sappiamo che $\langle\psi_n^0|\psi_n^1\rangle = 0$ e quindi si ha

$$\tilde{E}_n^2 = \langle\psi_n^0|\tilde{W}|\psi_n^1\rangle = \sum_{m \neq n} c_m^{(n)}\langle\psi_n^0|\tilde{W}|\psi_m^0\rangle = -\sum_{m \neq n} \frac{|\langle\psi_m^0|\tilde{W}|\psi_n^0\rangle|^2}{E_m^0 - E_n^0}$$

che conferma la regola generale che la conoscenza dell'energia, a un certo ordine, richiede la conoscenza dello stato a un ordine inferiore.

Moltiplicando per λ^2 il risultato precedente si ha infine che l'espansione dell'energia prende la forma:

$$E_n = E_n^0 + \langle \psi_n^0 | W | \psi_n^0 \rangle - \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \psi_m^0 | W | \psi_n^0 \rangle|^2}{E_m^0 - E_n^0}$$

6.0.4 Caso degenere

Se ci sono degli stati imperturbati degeneri - cioè se due o più autostati distinti di \hat{H}_0 (ne considereremo g) condividono la stessa energia - allora la teoria delle perturbazioni ordinaria sviluppata nel paragrafo precedente non si applica. Supponiamo dunque che:

$$\hat{H}^0 |\psi_i^0\rangle = E^0 |\psi_i^0\rangle$$

con $\langle \psi_i^0 | \psi_j^0 \rangle = \delta_{i,j}$. Ovviamente ogni combinazione lineare di questi stati

$$|\psi^0\rangle = \sum_{i=1}^g a_i |\psi_i^0\rangle \quad (6.3)$$

è ancora autostato di \hat{H}^0 con autovalore E_0 :

$$\hat{H}^0 |\psi^0\rangle = E^0 |\psi^0\rangle$$

e lo scopo della teoria perturbativa al prim'ordine è quello di individuare la combinazione che corrisponde agli autostati di \hat{H} all'ordine più basso nella perturbazione \hat{W} . Tipicamente la

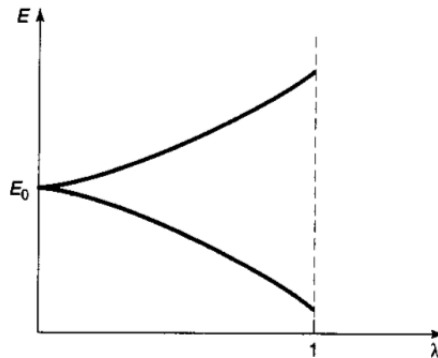


Figura 6.1: "Rottura" della degenerazione causato dalla perturbazione

perturbazione "romperà" la degenerazione: all'aumentare di λ l'energia E si splitterà in due o più livelli (come in figura). Dunque cerchiamo di risolvere l'equazione di Schrödinger

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$$

con $\hat{H} = \hat{H}^0 + \lambda\tilde{W}$ e

$$E = E^0 + \lambda\tilde{E}^1 + \lambda^2\tilde{E}^2 + \dots \quad |\psi\rangle = |\psi^0\rangle + \lambda|\psi^1\rangle + \lambda^2|\psi^2\rangle + \dots$$

Riproducendo il discorso fatto in precedenza per stati non degeneri abbiamo che:

$$\hat{H}^0|\psi^1\rangle + \tilde{W}|\psi^0\rangle = E^0|\psi^1\rangle + \tilde{E}^1|\psi^0\rangle$$

dove lo stato $|\psi^0\rangle$ è ora uno stato da determinare tramite il calcolo dei coefficienti a_i . Calcolando il prodotto scalare con un generico stato del set degenere $|\psi_i^0\rangle$:

$$\langle\psi_i^0|\hat{\mathcal{H}}^0|\psi^1\rangle + \langle\psi_i^0|\tilde{W}|\psi^0\rangle = E^0\langle\psi_i^0|\psi^1\rangle + \tilde{E}^1\langle\psi_i^0|\psi^0\rangle$$

e utilizzando l'identità $\langle\psi_i^0|\hat{\mathcal{H}}^0|\psi^1\rangle = E^0\langle\psi_i^0|\psi^1\rangle$ si ha che questo termine si cancella con l'identico termine a destra e quindi otteniamo l'equazione:

$$\langle\psi_i^0|\tilde{W}|\psi^0\rangle = \tilde{E}^1\langle\psi_i^0|\psi^0\rangle$$

Inserendo nel termine di sinistra la completezza $\sum_n |n\rangle\langle n|$ dove $|n\rangle$ sono gli autostati di \hat{H}_0 si ottiene

$$\sum_n \langle\psi_i^0|\tilde{W}|n\rangle\langle n|\psi^0\rangle = \tilde{E}^1\langle\psi_i^0|\psi^0\rangle$$

Notando che la somma su n è di fatto ristretta ai g stati $|\psi_j^0\rangle$ in quanto gli altri stati che hanno energia imperturbata differente da E^0 sono ortogonali a $|\psi^0\rangle$, si ha

$$\sum_{j=1}^g \langle\psi_i^0|\tilde{W}|\psi_j^0\rangle\langle\psi_j^0|\psi^0\rangle = \tilde{E}^1\langle\psi_i^0|\psi^0\rangle$$

Quindi, se definiamo l'elemento di matrice $\tilde{W}_{ij} = \langle\psi_i^0|\tilde{W}|\psi_j^0\rangle$, si ha:

$$\sum_{j=1}^g a_j \tilde{W}_{ij} = \tilde{E}^1 a_i$$

con $a_i = \langle\psi_i^0|\psi^0\rangle$. Abbiamo quindi ridotto il problema a un'equazione agli autovalori all'interno dello spazio di dimensione g formato dagli autostati degeneri dell'Hamiltoniana imperturbata. Quest'equazione agli autovalori può essere scritta in forma matriciale come:

$$\begin{pmatrix} & \tilde{W}_{ij} & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ \vdots \\ a_g \end{pmatrix} = \tilde{E}^1 \begin{pmatrix} a_1 \\ \vdots \\ a_g \end{pmatrix}$$

e fornirà in generale g soluzioni con autovalori differenti. Questi autovalori, moltiplicati per λ corrispondono alle correzioni all'energia imperturbata E^0 . In generale questi autovalori saranno diversi tra di loro, causando quindi una rimozione della degenerazione iniziale del livello E^0 degli autostati dell'Hamiltoniana.

6.1 Un esempio di perturbazione indipendente dal tempo

Nella discussione dell'effetto Zeeman abbiamo visto che la presenza di un campo magnetico rimuove la degenerazione dei livelli energetici rispetto al valore di L_z (in quel caso non era necessario utilizzare la teoria delle perturbazioni in quanto il calcolo dei nuovi livelli può essere effettuato in maniera esatta).

Un esempio importante di rimozione della degenerazione dei livelli riguarda l'atomo di idrogeno. Abbiamo visto che in presenza di un potenziale coulombiano della forma $-e^2/r$ gli autostati dell'atomo di idrogeno esibiscono una degenerazione speciale rispetto al valore del momento angolare. In altri termini l'energia dei livelli è fissata unicamente dal numero quantico principale e vale

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{2n^2 \hbar^2}$$

indipendentemente dal valore di l ($0 \leq l \leq n-1$). In realtà il potenziale coulombiano vale $-e^2/r$ solo all'esterno della carica protonica. Se assumiamo che la distribuzione di carica del protone sia uniforme per $r \leq a$ allora il potenziale sentito dall'elettrone all'interno della sferetta di volume $4\pi a^3/3$ è $V_{r<a} = -e^2/2a(3 - r^2/a^2)$. Questo significa che il potenziale che agisce sull'elettrone è dato dal potenziale $-e^2/r$ più una perturbazione data da

$$\hat{W} = \frac{e^2}{r} + V_{r<a}$$

per $r \leq a$. Siccome la perturbazione commuta con l'operatore di momento angolare, in quanto si tratta di un operatore scalare, la matrice \tilde{W}_{ij} è diagonale nella base degli stati imperturbati $|\psi_i^0\rangle = |n\ell m\rangle$ e per descrivere gli stati perturbati possiamo utilizzare gli stessi numeri quantici impiegati nel caso imperturbato in quanto la perturbazione non mescola stati con diverso valore di momento angolare. Il valore dell'energia dei livelli acquista però una dipendenza dal valore del momento angolare data da

$$E_{n,\ell} = E_n + \int_0^a r^2 dr R_{n,\ell}^2 \left(\frac{e^2}{r} + V_{r<a} \right)$$

in quanto la funzione d'onda radiale dipende da ℓ (ad esempio abbiamo visto che, per $r \rightarrow 0$ la parte radiale della funzione d'onda si comporta come $R_{n,\ell} \sim r^\ell$).

6.2 Perturbazioni dipendenti dal tempo

6.2.1 Formulazione generale

Nel caso in cui la perturbazione dipende dal tempo, il problema consiste nel risolvere l'equazione di Schrödinger dipendente dal tempo e determinare l'evoluzione dello stato del sistema partendo da una configurazione inizialmente all'equilibrio. Supponiamo che per $t < 0$ il sistema si trovi nello stato stazionario $|\varphi_i\rangle$, autostato di $\hat{\mathcal{H}}^0$. A partire da $t = 0$ viene applicata una perturbazione:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}^0 + \hat{W}(t) = \hat{\mathcal{H}}^0 + \lambda \tilde{W}(t)$$

Come conseguenza, lo stato $|\varphi_i\rangle$ non è più autostato di $\hat{\mathcal{H}}$ ed evolve nel tempo secondo l'equazione di Schrödinger:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = (\hat{\mathcal{H}}^0 + \lambda \tilde{W}(t)) |\psi(t)\rangle$$

con $|\psi(t=0)\rangle = |\varphi_i\rangle$. Ciò a cui siamo interessati è il calcolo di $|\psi(t)\rangle$, e, in particolare, al calcolo di

$$\mathbb{P}_{if}(t) = |\langle \varphi_f | \psi(t) \rangle|^2$$

ovvero la probabilità di trovare il nostro stato, che inizialmente era in $|\varphi_i\rangle$, in $|\varphi_f\rangle$ al tempo t . Questi risultati sono rilevanti nello studio delle **transizioni** tra livelli energetici causati, per esempio, da un campo elettromagnetico incidente su un atomo.

E' conveniente scrivere la soluzione su una base degli autostati dell'Hamiltoniana imperturbata:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_k c_k(t) e^{-\frac{iE_k t}{\hbar}} |\varphi_k\rangle$$

Osserviamo che, in assenza di perturbazione esterna, cioè se $\tilde{W}(\tilde{t}) = 0$, la soluzione del problema, con la condizione iniziale $|\psi(t=0)\rangle = |\varphi_i\rangle$, corrisponde a porre $c_k(t) = \delta_{ki}$ per ogni valore di t .

Il calcolo della probabilità di transizione è ricondotto al calcolo del parametro $c_f(t)$. Infatti $c_f = \langle \varphi_f | \psi(t) \rangle$ e quindi

$$\mathbb{P}_{if}(t) = |c_f(t)|^2$$

Moltiplichiamo ora l'equazione di Schrödinger per $\langle \varphi_f |$ si ha:

$$\begin{aligned} i\hbar \langle \varphi_f | \frac{\partial}{\partial t} | \psi(t) \rangle &= \langle \varphi_f | (\hat{\mathcal{H}}^0 + \lambda \tilde{W}(t)) | \psi(t) \rangle \\ \langle \varphi_f | \sum_k (i\hbar \dot{c}_k(t) + E_k c_k(t)) e^{-\frac{iE_k t}{\hbar}} | \varphi_k \rangle &= \langle \varphi_f | \sum_k (E_k c_k(t) + \lambda \tilde{W}(t) c_k(t)) e^{-\frac{iE_k t}{\hbar}} | \varphi_k \rangle. \end{aligned}$$

I termini proporzionali a E_k si cancellano ed otteniamo quindi la seguente equazione per i coefficienti $c_f(t)$:

$$i\hbar \dot{c}_f(t) = \sum_k \lambda \tilde{W}_{fk}(t) c_k(t) e^{i\omega_{nk}t}$$

dove $\tilde{W}_{fk}(t) = \langle \varphi_f | \tilde{W}(t) | \varphi_k \rangle$ è l'elemento di matrice della perturbazione e $\omega_{nk} = \frac{E_n - E_k}{\hbar}$ sono le frequenze di Bohr, relativamente ai due stati $|\varphi_n\rangle$ e $|\varphi_k\rangle$. Quest'equazione per i coefficienti $c_n(t)$ è un'equazione esatta, corrispondente all'equazione di Schrödinger iniziale. Supponendo che $\lambda \ll 1$ possiamo risolvere l'equazione al prim'ordine in λ . A questo proposito notiamo che il termine di destra contiene già il coefficiente λ che origina dal potenziale perturbativo e quindi possiamo, nel termine di destra, sostituire a $c_k(t)$ il valore imperturbato dato dall'espressione

$$c_k(t) = \delta_{ki}$$

L'equazione si semplifica e diventa quindi:

$$i\hbar \dot{c}_f(t) = \lambda \tilde{W}_{fi} e^{i\omega_{fi}t}$$

da cui

$$c_f(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t e^{i\omega_{fi}t'} W_{fi}(t') dt'$$

Infine otteniamo il risultato

$$\mathbb{P}_{if}(t) = |c_f(t)|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t e^{i\omega_{fi}t'} W_{fi}(t') dt' \right|^2$$

per la probabilità di transizione tra lo stato iniziale allo stato finale in funzione della perturbazione $\tilde{W}(t)$. Tale relazione è nota come **regola d'oro di Fermi** e rappresenta il risultato più importante della teoria perturbativa dipendente dal tempo.

6.2.2 Esempi di perturbazioni

Perturbazione sinusoidale Supponiamo che la perturbazione abbia una componente sinusoidale:

$$\hat{W}(t) = \hat{W} \sin(\omega t)$$

Possiamo scrivere

$$W_{fi}(t) = W_{if} \frac{1}{2i} (e^{i\omega t} - e^{-i\omega t})$$

dove $W_{if} = \langle \varphi_i | W | \varphi_f \rangle$ e l'integrale rilevante che compare nella regola di Fermi diventa:

$$\begin{aligned} \frac{1}{i\hbar} \int_0^t e^{i\omega_{fi}t'} W_{fi}(t') dt' &= -\frac{W_{fi}}{2\hbar} \int_0^t [e^{i(\omega_{fi}+\omega)t'} - e^{i(\omega_{fi}-\omega)t'}] dt' = \\ &= -\frac{W_{fi}}{2\hbar} \left[\frac{e^{i(\omega_{fi}+\omega)t} - 1}{i(\omega_{fi} + \omega)} - \frac{e^{i(\omega_{fi}-\omega)t} - 1}{i(\omega_{fi} - \omega)} \right] \end{aligned}$$

Quindi:

$$\mathbb{P}_{fi}(t) = \frac{|W_{fi}|^2}{4\hbar^2} \left| \frac{e^{i(\omega_{fi}+\omega)t} - 1}{\omega_{fi} + \omega} - \frac{e^{i(\omega_{fi}-\omega)t} - 1}{\omega_{fi} - \omega} \right|^2 \quad (6.4)$$

Possiamo notevolmente semplificare la discussione supponendo che la frequenza della perturbazione ω risulti molto simile alla frequenza di transizione ω_{fi} . Questo porta a:

$$\omega + \omega_{fi} \gg |\omega - \omega_{fi}|$$

dando luogo a un comportamento risonante del secondo termine rispetto al primo che quindi trascuriamo (stiamo qui considerando il caso $\omega > 0$ e $\omega_{fi} > 0$). Con questa approssimazione la probabilità di transizione prende la forma semplificata

$$\mathbb{P}_{fi}(t) \simeq \frac{|W_{fi}|^2}{\hbar^2} \frac{\sin^2[(\omega_{fi} - \omega)t/2]}{(\omega_{fi} - \omega)^2}$$

dove abbiamo usato l'identità

$$\frac{e^{i(\omega_{fi}-\omega)t} - 1}{\omega_{fi} - \omega} = e^{i(\omega_{fi}-\omega)t/2} \frac{e^{i(\omega_{fi}-\omega)t/2} - e^{-i(\omega_{fi}-\omega)t/2}}{\omega_{fi} - \omega} = 2ie^{i(\omega_{fi}-\omega)t/2} \frac{\sin[(\omega_{fi} - \omega)t/2]}{\omega_{fi} - \omega}$$

In Fig. (6.2) la probabilità è mostrata in funzione di ω . La probabilità è massima per $\omega = \omega_{fi}$ dove prende il valore

$$\mathbb{P}_{max} = \frac{|W_{if}|^2}{4\hbar^2} t^2$$

che quindi cresce all'aumentare del tempo. Al tempo stesso la larghezza della risonanza

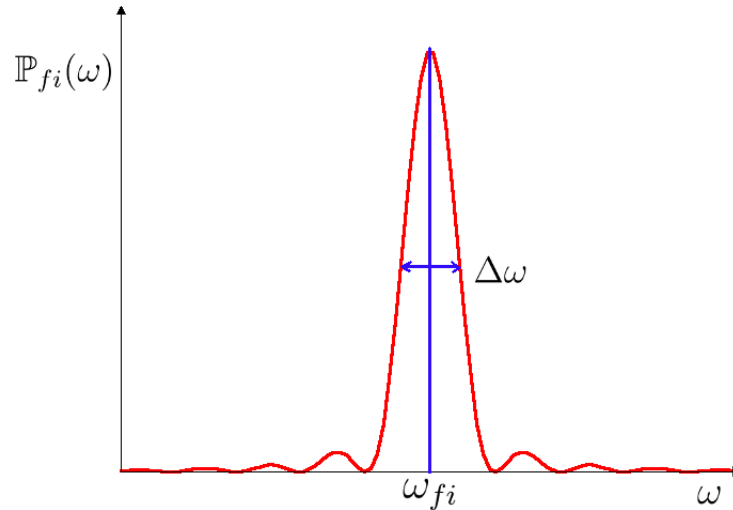


Figura 6.2: Probabilità di transizione in funzione della frequenza della perturbazione

attorno al valore $\omega = \omega_{fi}$ si comporta come $1/t$ e diventa quindi sempre più stretta per tempi lunghi. Dunque la precisione con cui possiamo misurare l'energia del livello $E_f - E_i = \hbar\omega_{if}$ è fissata dal tempo con cui effettuiamo la misura: per precisioni alte sarà necessario attendere tempi lunghi. Questo suggerisce la formulazione di un principio di indeterminazione tempo-energia nella forma $\Delta E \Delta t \sim \hbar$.

Ovviamente se aspettiamo un tempo troppo lungo la probabilità di transizione, che alla risonanza cresce come t^2 , diviene sempre più grande e la teoria perturbativa che ha portato alla regola d'oro di Fermi non è più valida. Infatti nella nostra derivazione abbiamo sempre

assunto che il coefficiente c_{fi} che determina l'ampiezza di probabilità di transizione, fosse una quantità piccola.

Va ricordato infine che la natura della transizione dipende in maniera cruciale dal segno della frequenza di Bohr $\omega_{fi} = (E_f - E_i)/\hbar$. Consideriamo il caso in cui la frequenza della perturbazione sia positiva ω (nel caso opposto il ruolo del primo e secondo termine nella formula della probabilità discussa sopra si invertono). Se $E_f > E_i$ allora il processo di transizione avviene tramite assorbimento di energia. Se invece $E_f < E_i$ il processo di transizione corrisponde a emissione di energia da parte del sistema. Il termine risonante nel primo caso è dato dal secondo termine in (6.4). Nel secondo caso sarà invece il primo termine a dare il contributo dominante.

6.2.3 Polarizzabilità dinamica

Una seconda applicazione del formalismo delle perturbazioni dipendenti dal tempo è il calcolo della polarizzabilità dinamica. Supponiamo che la perturbazione abbia la forma:

$$\hat{W} = -\lambda \hat{G} e^{-i\omega t} e^{\eta t} - \lambda \hat{G}^\dagger e^{i\omega t} e^{\eta t}$$

dove $\eta = 0^+$ è una quantità infinitesima positiva che assicura che, per $t \rightarrow -\infty$, il sistema è descritto dall'Hamiltoniana imperturbata e si trova, ad esempio, nello stato fondamentale $|0\rangle$ di H_0 . L'operatore \hat{G} descrive l'accoppiamento del sistema con la perturbazione. Un esempio importante è la trasformata di Fourier dell'operatore densità $\sum_k e^{iqx_k}$, ma il formalismo si applica a qualsiasi operatore fisico di interesse. Per semplicità nel seguito faremo l'ipotesi che il valor medio di G sullo stato di partenza sia nullo. La perturbazione \hat{W} produce delle modifiche nello stato del sistema la cui dipendenza dal tempo può essere scritta nella maniera seguente:

$$|\psi(t)\rangle = e^{-iE_0 t/\hbar} \left[|0\rangle + e^{-i\omega t} e^{\eta t} \sum_{k \neq 0} b_k |k\rangle + e^{i\omega t} e^{\eta t} \sum_{k \neq 0} c_k |k\rangle \right].$$

All'ordine più basso in λ i coefficienti b_k e c_k sono lineari in λ e nel seguito trascureremo correzioni di ordine superiore. Imponendo che lo stato $|\psi(t)\rangle$ soddisfi l'equazione di Schroedinger dipendente dal tempo e dopo aver semplificato il termine di fase $e^{-iE_0 t/\hbar}$ comune a tutti i termini si ottiene:

$$\begin{aligned} E_0 |0\rangle + (\hbar(\omega + E_0/\hbar + i\eta) e^{-i\omega t} e^{\eta t} \sum_{k \neq 0} b_k |k\rangle + (-\hbar(\omega - E_0/\hbar - i\eta) e^{i\omega t} e^{\eta t} \sum_{k \neq 0} c_k |k\rangle) \\ = E_0 |0\rangle + e^{-i\omega t} e^{\eta t} \sum_{k \neq 0} b_k E_k |k\rangle + e^{i\omega t} e^{\eta t} \sum_{k \neq 0} c_k E_k |k\rangle - \lambda \hat{G} e^{-i\omega t} e^{\eta t} |0\rangle - \lambda \hat{G}^\dagger e^{i\omega t} e^{\eta t} |0\rangle \end{aligned}$$

dove, nel termine di destra, abbiamo trascurato contributi di ordine più alto in λ che provengono dall'applicazione del termine perturbativo nell'Hamiltoniana agli stati $|k\rangle$ con $k \neq 0$. Moltiplicando l'equazione per il bra $\langle n|$ con $n \neq 0$ si ottengono alla fine i seguenti risultati per i coefficienti b_n e c_n

$$\begin{aligned} b_n &= -\frac{\langle n|\hat{G}|0\rangle}{\hbar(\omega - \omega_{n0} + i\eta)} \\ c_n &= +\frac{\langle n|\hat{G}^\dagger|0\rangle}{\hbar(\omega + \omega_{n0} - i\eta)} \end{aligned}$$

dove abbiamo introdotto le frequenze di Bohr $\omega_{n0} = (E_n - E_0)/\hbar$. Dalla conoscenza dello stato perturbato $|\psi(t)\rangle$ possiamo calcolare, ad esempio, le fluttuazioni indotte sul valore di

un altro generico operatore \hat{F}^\dagger (a valore medio nullo sullo stato imperturbato). Si ottiene

$$\langle \psi(t) | \hat{F}^\dagger | \psi(t) \rangle = \lambda e^{-i\omega t} e^{\eta t} \chi_{\hat{F}^\dagger, \hat{G}}(\omega) + \lambda e^{i\omega t} e^{\eta t} \chi_{\hat{F}^\dagger, \hat{G}}(-\omega)$$

dove abbiamo definito la funzione di risposta (polarizzabilità) dinamica

$$\chi_{\hat{F}^\dagger, \hat{G}}(\omega) = -\frac{1}{\hbar} \sum_n \left[\frac{\langle 0 | \hat{F}^\dagger | n \rangle \langle n | \hat{G} | 0 \rangle}{\omega - \omega_{n0} + i\eta} - \frac{\langle 0 | \hat{G} | n \rangle \langle n | \hat{F}^\dagger | 0 \rangle}{\omega + \omega_{n0} + i\eta} \right]$$

che soddisfa la proprietà $\chi_{\hat{F}^\dagger, \hat{G}}^*(\omega) = \chi_{\hat{F}, \hat{G}^\dagger}(-\omega)$. E' importante notare che i poli della funzione di risposta definiscono gli autovalori dell'energia di eccitazione degli autostati dell'Hamiltoniana imperturbata H_0 che possono essere eccitati dagli operatori \hat{F} e \hat{G} . I poli si trovano nella parte inferiore del piano complesso delle frequenze.

Se consideriamo il caso più semplice $\hat{F} = \hat{G}$ l'espressione per la polarizzabilità prende la forma semplificata

$$\chi_{\hat{F}} \equiv \chi_{\hat{F}^\dagger, \hat{F}}(\omega) = -\frac{1}{\hbar} \sum_n \left[\frac{|\langle 0 | \hat{F}^\dagger | n \rangle|^2}{\omega - \omega_{n0} + i\eta} - \frac{|\langle 0 | \hat{F} | n \rangle|^2}{\omega + \omega_{n0} + i\eta} \right].$$

In questo caso, utilizzando la relazione di Dirac

$$\lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{1}{x - a + i\eta} = P \frac{1}{x - a} - i\pi \delta(x - a),$$

è utile separare, nella funzione di risposta, la parte reale χ' e la parte immaginaria χ'' . La parte immaginaria fornisce la parte "dissipativa" della risposta ed è in particolare possibile dimostrare che l'energia trasferita per unità di tempo dalla perturbazione al sistema può essere scritta nella forma

$$\frac{dE}{dt} = 2\pi\lambda^2 \omega \chi''_{\hat{F}}(\omega)$$

in aggiunta a termini che oscillano con frequenza 2ω .

Oltre allo stato fondamentale $|0\rangle$, lo stesso formalismo si applica anche agli stati eccitati $|m\rangle$ dell'Hamiltoniana H_0 . A temperatura finita gli stati $|m\rangle$ sono occupati, all'equilibrio, con un peso statistico proporzionale al fattore di Boltzmann $e^{-\beta E_m}$ e la funzione di risposta prende la forma più generale (Kubo, 1956)

$$\chi_{\hat{F}^\dagger, \hat{G}}(\omega) = -\frac{1}{\hbar Q} \sum_{n,m} e^{-\beta E_m} \left[\frac{\langle m | \hat{F}^\dagger | n \rangle \langle n | \hat{G} | m \rangle}{\omega - \omega_{nm} + i\eta} - \frac{\langle m | \hat{G} | n \rangle \langle n | \hat{F}^\dagger | m \rangle}{\omega + \omega_{nm} + i\eta} \right]$$

dove $Q = \sum_n e^{-\beta E_n}$ è la funzione di partizione e $\beta = 1/k_B T$.

Bibliografia

- [1] Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu, Frank Laloe, *Quantum Mechanics, Volume 1*. Wiley-VCH, 2nd Edition, 1977.
- [2] Lev D. Landau, Evgenij M. Lifshits, *Meccanica Quantistica*. Edizioni Mir, II Edizione, 1994
- [3] Jun John Sakurai, Jim Napolitano *Meccanica quantistica moderna* Zanichelli, 2014
- [4] Luigi E. Picasso, *Lezioni di Meccanica Quantistica*. Edizioni ETS, 2009